

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 11 月 21 日 (21.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/092671 A1

(51) 国際特許分類: C08J 5/18, B29C 55/12, B32B 27/32 //
C08L 23/10, B29K 23/00, B29L 7/00

(JP) 田中 茂 (TANAKA, Shigeru) [JP/JP]; 〒520-2303
滋賀県 野洲郡 野洲町 中北 104 Shiga (JP). 笹本
太 (SASAMOTO, Tai) [JP/JP]; 〒227-0034 神奈川県 横
浜市 青葉区 桂台 2-8-5 Kanagawa (JP). 大倉 正寿
(OHKURA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒520-2141 滋賀県 大
津市 大江 4 丁目 3 1-1 3-2 1 3 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04466

(22) 国際出願日: 2002 年 5 月 8 日 (08.05.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大
津市 園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・
イー 滋賀支所内 Shiga (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-141119 2001 年 5 月 11 日 (11.05.2001) JP

(81) 指定国 (国内): CA, CN, ID, KR, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式
会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666
東京都 中央区 日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 順一
(MASUDA, Jun'ichi) [JP/JP]; 〒607-8088 京都府 京都
市 山科区 竹鼻地蔵寺南町 1 6-A 1-2 8 Kyoto

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FILM

(54) 発明の名称: 二軸延伸ポリプロピレンフィルム

(57) Abstract: A biaxially oriented polypropylene film exhibiting a high rigidity in the machine direction can be produced according to a general lengthwise-widthwise sequential biaxial stretching process either by specifying the additive contained in the film, the melt-tensile strength (MS) and melt flow rate (MFR) of the polypropylene as determined at 230 °C, or the Trouton ratio of the polypropylene or by making specified longitudinal fibrils present in the film.

(57) 要約:

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれるポリプロピレン、あるいは、ポリプロピレンが満たす 230 °C で測定したときの熔融張力 (MS) とメルトフローレイト (MFR)、および/または、ポリプロピレンのトルトン比を特定の値にコントロールすることにより、さらには、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの縦フィブリルの存在を規定することにより、汎用の縦-横逐次二軸延伸法でフィルムの長手方向の剛性が高い二軸延伸ポリプロピレンフィルムとすることができる。

明細書

二軸延伸ポリプロピレンフィルム

技術分野

本発明は、包装用途、工業用途など広範な用途に好適な二軸延伸ポリプロピレンフィルムに関するものである。

背景技術

廃棄物や資源の削減という社会的要請に基づき、特に包装用途では材料の薄膜化への期待が大きくなっている。現在、例えば包装用では、 $20\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルム等が用いられており、その大半は、汎用の縦一横逐次二軸延伸法で製造されている。ここでいう汎用の縦一横逐次二軸延伸法とは、ポリマーを押出機で融解させ濾過フィルターを経た後、スリット状口金から押し出し金属ドラムに巻き付けてシート状に冷却・固化せしめた未延伸フィルムを得、該未延伸フィルムを周速差が設けられたロール間で長手方向に延伸し、次いでテンターに導いて幅方向に延伸、熱固定し、冷却後に巻き取り延伸フィルムを得る二軸延伸ポリプロピレンフィルムの代表的な製造方法である。

ここで例示した $20\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに対し、 $15\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムで同等の性能や加工適性が得られる場合は25%のゴミおよび資源の削減となる。

このような要求を満足するためには、まず二軸延伸ポリプロピレンフィルムを強化して、加工工程での張力に対する伸びを抑える必要がある。この際、加工工程の張力はフィルムの長手方向に掛かるため、主に長手方向に二軸延伸ポリプロピレンフィルムを強化する必要がある。

また、一般的にポリプロピレンフィルムを強化することにより、ポリプロピレンフィルムの熱収縮率は上昇する傾向にある。高温におけるフィルムの寸法安定性が悪化すると、印刷、コーティング、ラミネート加工などの二次加工時にフィルムが収縮してフィルムの商品価値が極度に低下することがある。したがって、

熱収縮率を汎用の二軸延伸ポリプロピレンフィルムとほぼ同等またはそれ以下に抑える必要がある。

特公昭41-21790号公報、特公昭45-37879号公報および特公昭49-18628号公報などにより、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを強化化するために、長手方向、幅方向に延伸した後、引き続き長手方向に再延伸して、長手方向に強いフィルムを作る方法は、公知である。さらに、これら長手方向に強いフィルムの幅方向の弱さを改良する目的で、特開昭56-51329号公報には、特定の熔融結晶化温度を有するポリプロピレンシートを二軸延伸後、長手方向に再延伸する方法が開示されている。

しかし、汎用の縦-横逐次二軸延伸法では、長手方向に強化化したフィルムを得ることは困難であった。すなわち、汎用の縦-横逐次二軸延伸法では、縦延伸で生成した配向結晶を横延伸で延伸するため、温度を半融解状態にする必要がある。このため、横延伸後には結晶の大半は幅方向に再配列し、得られる二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、長手方向に比較して幅方向の方が極端に強いフィルムであった。

汎用のポリプロピレンを用いて汎用の縦-横逐次二軸延伸法で製膜したいわゆる汎用の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの微細な構造（以下、フィブリル構造と称する）を、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて観察すると、太さ20nm前後の繊維状のフィブリルからなる網目状構造が観察され、フィブリルは主に幅方向に配向している。ここで、フィブリルはその長さ方向には強いが、幅方向には容易に変形する。したがって、このことがフィルムの剛性が幅方向に偏る原因であると考えられていた。

また、特公昭41-21790号公報や特開昭56-51329号公報等に記載の長手方向に再延伸する方法は、工程が煩雑であり、設備費がかさむだけでなく、主に長手方向の熱収縮率が汎用の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに比べ高くなるという問題があった。

発明の開示

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムのひとつの形態は、230℃で測定

したときの溶融張力 (MS) とメルトフローレイト (MFR) が下記式 (1)

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.82 \quad (1)$$

を満たすポリプロピレンを含む二軸延伸ポリプロピレンフィルムである (第1の形態)。

次に、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの他の形態は、本発明に使用するポリプロピレンの溶融張力 (MS) とメルトフローレイト (MFR) が下記式 (2)

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.52 \quad (2)$$

を満たすポリプロピレンからなる二軸延伸ポリプロピレンフィルムである (第2の形態)。

さらに、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの別の形態は、トルートン比が30以上のポリプロピレンを含む二軸延伸ポリプロピレンフィルムである (第3の形態)。

また、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの他の形態は、トルートン比が16以上のポリプロピレンからなる二軸延伸ポリプロピレンフィルムである (第4の形態)。

また、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムのさらに他の形態は、一辺が長手方向に平行な1 μ m角のフィルム表面において、幅方向に平行な2辺を通過する幅40nm以上の縦フィブリルが存在することを特徴とする二軸延伸ポリプロピレンフィルムである (第5の形態)。

上記の本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、主に長手方向にを強力化されているだけでなく、熱収縮率が低く、高温におけるフィルムの寸法安定性がよいフィルムとなる。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の第1の形態として、230℃で測定したときの溶融張力 (MS) とメルトフローレイト (MFR) が下記式 (1)

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.82 \quad (1)$$

を満たすポリプロピレンを含む二軸延伸ポリプロピレンフィルムについて説明す

る。

本発明の第1の形態は、230℃で測定したときの熔融張力(MS)とメルトフローレイト(MFR)が、下記式(1)

$$\log(\text{MS}) > -0.61 \log(\text{MFR}) + 0.82 \quad (1)$$

を満たす高熔融張力ポリプロピレンを含む二軸延伸ポリプロピレンフィルムである。このようなポリプロピレンは、通例、熔融張力(MS)が高い高熔融張力ポリプロピレン(High Melt Strength-PP; 以下HMS-Pと記す)と言われる。

ここで、230℃で測定したときの熔融張力(MS)とは、東洋精機製メルトテンションテスターを用いて、ポリプロピレンを230℃に加熱し、熔融ポリプロピレンを押出速度15mm/分で吐出しストランドとし、このストランドを6.5m/分の速度で引き取る際の張力を測定し、熔融張力(MS)とした。単位は、cNである。

また、230℃で測定したときのメルトフローレイト(MFR)とは、JIS K6758に従って2.16kgの荷重下で測定されたメルトフローレイト(MFR)であり、単位は、g/10分である。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンは、式(1)を満たすポリプロピレンを含むことにより、汎用の縦-横逐次二軸延伸法において、これまで困難であった長手方向の剛性が高い二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造することができる。即ち、式(1)を満たすポリプロピレンが横延伸時の縦配向結晶の幅方向への再配列を抑制する。

式(1)を満たすポリプロピレンを得る方法として、高分子量成分を多く含むポリプロピレンをブレンドする方法、分岐構造を持つオリゴマーやポリマーをブレンドする方法、特開昭62-121704号公報に記載されているようにポリプロピレン分子中に長鎖分岐構造を導入する方法、あるいは特許第2869606号公報に記載されているように長鎖分岐を導入せずに熔融張力と固有粘度、結晶化温度と融点とがそれぞれ特定の関係を満たし、かつ沸騰キシレン抽出残率が特定の範囲にある直鎖状の結晶性ポリプロピレンとする方法等が好ましく用いられる。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、ポリプロピレン分子中に長鎖分岐を導入して熔融張力を高めたHMS-PPを用いることが特に好ましい。長鎖分岐を導入して熔融張力を高めたHMS-PPの具体例としては、Basell社製HMS-PP（タイプ名：PF-814など）、Borealis社製HMS-PP（タイプ名：WB130HMSなど）、Dow社製HMS-PP（タイプ名：D201など）などが挙げられる。

ポリプロピレンの長鎖分岐の程度を示す指標値として、下記式で表される分岐指数 g が挙げられる。

$$g = [\eta]_{LB} / [\eta]_{LIN}$$

ここで、 $[\eta]_{LB}$ は長鎖分岐を有するポリプロピレンの固有粘度であり、 $[\eta]_{LIN}$ は長鎖分岐を有するポリプロピレンと実質的に同一の重量平均分子量を有する直鎖状の結晶性ポリプロピレンの固有粘度である。ここに示した固有粘度はテトラリンに溶解した試料を公知の方法で135℃で測定する。また、重量平均分子量は、M. L. McConnellによつてAmerican Laboratory、May、63-75（1978）に発表されている方法、すなわち低角度レーザー光散乱光度測定法で測定する。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれる式（1）を満たすポリプロピレンの分岐指数 g は、0.95以下であることが好ましく、より好ましくは0.9以下である。分岐指数が0.95を超えると、式（1）を満たすポリプロピレンの添加効果が低下し、フィルムとしたときの長手方向のヤング率が不十分となる場合がある。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれる式（1）を満たすポリプロピレンの熔融張力（MS）は、3～100 cNの範囲にあることが好ましい。MSが3 cN未満であると、フィルムとしたときの長手方向のヤング率が不十分となる場合がある。熔融張力（MS）が大きいほど長手方向のヤング率は高くなる傾向にあるが、熔融張力（MS）が100 cNを超えると製膜性が悪化する場合がある。式（1）を満たすポリプロピレンの熔融張力（MS）は、より好ましくは4～80 cN、さらに好ましくは5～40 cN、さらにより好ましくは5～20 cNである。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれる式(1)を満たすポリプロピレンの混合量は、特に制限されないが、1～60重量%であることが好ましく、比較的少量添加でもある程度の効果がみられるのが特徴である。混合量が1重量%未満では、横延伸性が悪化したり、長手方向の剛性向上効果が小さくなる場合があり、60重量%を超えると、縦延伸性が悪化したり、フィルムの耐衝撃性、ヘイズなどが悪化する場合がある。式(1)を満たすポリプロピレンの混合量は、より好ましくは2～5.0重量%、さらに好ましくは3～40重量%である。

本発明の第2の形態は、溶融張力(MS)とメルトフローレイト(MFR)が下記式(2)を満たす

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52 \quad (2)$$

ポリプロピレンからなる二軸延伸ポリプロピレンフィルムである。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンは、式(2)を満たすポリプロピレンからなることにより、汎用の縦—横逐次二軸延伸法において、これまで困難であった長手方向の剛性が高い二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造することができる。

本発明に使用するポリプロピレンは、より好ましくは(3)式を満たし、特に好ましくは(4)式を満たす。これらは、例えばHMS-PPの添加量により調製が可能であり、長手方向の剛性をさらに向上させることができる。

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.56 \quad (3)$$

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.62 \quad (4)$$

上記式(2)を満たすポリプロピレンは、例えば溶融張力(MS)が高い、いわゆる高溶融張力ポリプロピレン(High Melt Strength-PP; 以下HMS-PPと記す)と汎用ポリプロピレンを混合したり、汎用ポリプロピレンの主鎖骨格中に長鎖分岐成分を共重合、グラフト重合などで導入してポリプロピレンの溶融張力(MS)を高くすることによって得ることができる。このようなHMS-PPを混合することにより、横延伸時の縦配向結晶の幅方向への再配列を抑制することができる。

本発明の第1の形態および第2の形態において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのメルトフローレイト(MFR)は、製膜性の観点

から1～30 g/10分の範囲にあることが好ましい。メルトフローレイト (MFR) が1 g/10分未満であると、溶融押出時に濾圧が上昇したり、押出原料の置換に長時間を要するなどの問題点が生じる場合がある。メルトフローレイト (MFR) が30 g/10分を超えると、製膜されたフィルムの厚み斑が大きくなるなどの問題点が生じる場合がある。メルトフローレイト (MFR) は、より好ましくは1～20 g/10分である。

本発明の第1の形態および第2の形態において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのメソペンタッド分率 (mmmm) は、90～99.5%であることが好ましく、94～99.5%であることがより好ましい。ここでメソペンタッド分率 (mmmm) とは、ポリプロピレンにおけるアイソタクチックの立体構造を直接反映する指標である。メソペンタッド分率 (mmmm) を90～99.5%とすることで、寸法安定性に優れ、耐熱性、剛性、防湿性、耐薬品性などが著しく向上したフィルムを安定製造することができるので、印刷、コーティング、蒸着、製袋、ラミネート加工などのフィルム加工工程において、高い二次加工性を有するフィルムを提供することができる。メソペンタッド分率 (mmmm) が90%未満であると、フィルムとしたときの腰が低下し、熱収縮率が大きくなる傾向にあるため、印刷やコーティングや蒸着や製袋およびラミネート加工などの二次加工性が低下することがあり、水蒸気透過率も高くなる場合がある。メソペンタッド分率 (mmmm) が99.5%を超えると、製膜性が低下することがある。メソペンタッド分率 (mmmm) は、さらに好ましくは95～99%、最も好ましくは96～98.5%である。

本発明の第1の形態および第2の形態において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのアイソタクチックインデックス (II) は、92～99.8%の範囲にあることが好ましい。アイソタクチックインデックス (II) が92%未満であると、フィルムとしたときの腰が低下する、熱収縮率が大きくなる、防湿性が悪化するなどの問題点が生じることがある。また、アイソタクチックインデックス (II) が99.8%を超えると、製膜性が悪化する場合がある。アイソタクチックインデックス (II) は、より好ましくは94～99.5%である。

本発明の第1の形態および第2の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンは、経済性の観点等から、本発明の特性を損なわない範囲で、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造する際に生じた屑フィルムや、他のフィルムを製造する際に生じた屑フィルム、その他の樹脂をブレンド使用してもかまわない。

本発明の第1の形態および第2の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンは、主としてプロピレンの単独重合体からなり、本発明の目的を損なわない範囲で、他の不飽和炭化水素の単量体成分が共重合された重合体であってもよいし、プロピレンとプロピレン以外の単量体成分が共重合された重合体がブレンドされてもよい。このような共重合成分やブレンド物を構成する単量体成分として、例えば、エチレン、プロピレン（共重合されたブレンド物の場合）、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、5-エチルヘキセン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

ここで、上記した熔融張力（MS）、メルトフローレイト（MFR）、g値、メソペンタッド分率（mmmm）、アイソタクチックインデックス（II）などのポリプロピレンの特性値は、製膜前の原料チップを用いて測定することが望ましいが、製膜後のフィルムを60℃以下の温度のn-ヘプタンで2時間程度抽出し、不純物・添加物を除去後、130℃で2時間以上真空乾燥したものをサンプルとして用いて測定することもできる。

次に、本発明の第3の形態として、トルートン比が30以上のポリプロピレンを含む二軸延伸ポリプロピレンフィルムについて説明する。

本発明の第3の形態は、トルートン比が30以上のポリプロピレンを含む二軸延伸ポリプロピレンフィルムである。

ここで、トルートン比は流入圧力損失法を用い、Cogswellの理論 [Polymer Engineering Science, 12, 64 (1972)] に従って測定を行った。ここでいうトルートン比とは、指数関数で近似し

た伸張粘度－伸張ひずみ速度曲線、剪断粘度－剪断ひずみ速度曲線から求めた 230℃、ひずみ速度 60 S⁻¹での伸張粘度と剪断粘度の比である。

本発明の第3の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、トルートン比が30以上のポリプロピレンを含むことにより、汎用の縦－横逐次二軸延伸法において、これまで困難であった長手方向の剛性が高い二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造することができる。即ち、上記トルートン比が30以上のポリプロピレンが横延伸時の縦配向結晶の幅方向への再配列を抑制する。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれるポリプロピレンのトルートン比は、ある程度高いほど好ましいが、あまりに高すぎると製膜性が悪化したり、表面ヘイズが悪化する場合がある。本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれるトルートン比は、より好ましくは35以上、さらに好ましくは40以上100以下である。

上記のようなトルートン比が30以上のポリプロピレンを得るには、高分子量成分を多く含むポリプロピレンをブレンドする方法、分岐構造を持つオリゴマーやポリマーをブレンドする方法、特開昭62-121704号公報に記載されているようにポリプロピレン分子中に長鎖分岐構造を導入する方法、あるいは特許第2869606号公報に記載されているように長鎖分岐を導入せずに熔融張力と固有粘度、結晶化温度と融点とがそれぞれ特定の関係を満たし、かつ沸騰キシレン抽出残率が特定の範囲にある直鎖状の結晶性ポリプロピレンとする方法など、ポリプロピレンの熔融張力(MS)を高める方法が好ましく用いられる。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、これら熔融張力(MS)が高いポリプロピレン、いわゆる高熔融張力ポリプロピレン(High Melt Strength-PP; 以下HMS-PPと記す)のうち、ポリプロピレン分子中に長鎖分岐を導入して熔融張力を高めたHMS-PPを用いることが特に好ましい。長鎖分岐を導入して熔融張力を高めたHMS-PPの具体例としては、Basell社製HMS-PP(タイプ名:PF-814など)、Borealis社製HMS-PP(タイプ名:WB130HMSなど)、Dow社製HMS-PP(タイプ名:D201など)などが挙げられる。

ポリプロピレンの長鎖分岐の程度を示す指標値として、下記式で表される分岐

指数 g が挙げられる。

$$g = [\eta]_{LB} / [\eta]_{Lin}$$

ここで、 $[\eta]_{LB}$ は長鎖分岐を有するポリプロピレンの固有粘度であり、 $[\eta]_{Lin}$ は長鎖分岐を有するポリプロピレンと実質的に同一の重量平均分子量を有する直鎖状の結晶性ポリプロピレンの固有粘度である。なお、固有粘度はテトラリンに溶解した試料について公知の方法で 135°C で測定する。また、重量平均分子量は、M. L. McConnell によって American Laboratory, May, 63-75 (1978) に発表されている方法、すなわち低角度レーザー光散乱光度測定法で測定される。

本発明の第3の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれるトルートン比が30以上のポリプロピレンの分岐指数 g は、0.95以下であることが好ましく、より好ましくは0.9以下である。分岐指数が0.95を超えると、HMS-PPの添加効果が低下し、フィルムとしたときの長手方向のヤング率が不十分となる場合がある。より好ましくは0.9以下のものである。

本発明の第3の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれるトルートン比が30以上のポリプロピレンの溶融張力 (MS) は、3~100 cNの範囲にあることが好ましい。溶融張力 (MS) が3 cN未満であると、フィルムとしたときの長手方向のヤング率が不十分となる場合がある。溶融張力 (MS) が大きいほど長手方向のヤング率は高くなる傾向にあるが、溶融張力 (MS) が100 cNを超えると製膜性が悪化する場合がある。HMS-PPの溶融張力 (MS) は、より好ましくは4~80 cN、さらに好ましくは5~40 cN、さらにより好ましくは5~20 cNである。

本発明の第3の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれるトルートン比が30以上のポリプロピレンの混合量は、特に制限されないが、1~60重量%であることが好ましく、比較的少量添加でも、ある程度の効果がみられるのが特徴である。混合量が1重量%未満では、横延伸性が悪化したり、長手方向の剛性向上効果が小さくなる場合があり、60重量%を超えると、縦延伸性が悪化したり、フィルムの耐衝撃性、ヘイズなどが悪化する場合がある。トルートン比が30以上のポリプロピレンの混合量は、より好ましくは2~50重量%、さらに好

ましくは3～40重量%である。

本発明の第4の形態は、トルートン比が16以上のポリプロピレンからなる二軸延伸ポリプロピレンフィルムである。

本発明の第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、トルートン比が16以上のポリプロピレンからなることにより、汎用の縦—横逐次二軸延伸法において、これまで困難であった長手方向の剛性が高い二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造することができる。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのトルートン比は高いほど好ましいが、あまりに高すぎると製膜性が悪化したり、表面ヘイズが悪化する場合がある。本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのトルートン比は、より好ましくは18以上、さらに好ましくは20～50、最も好ましくは20～45である。これらは、例えば下記に示すようなHMS—PPの添加量により調整が可能であり、長手方向の剛性をさらに向上することができる。

上記したようなトルートン比が16以上のポリプロピレンは、例えば下記に示すような熔融張力(MS)が高い、いわゆる高熔融張力ポリプロピレン(High Melt Strength—PP;以下HMS—PPと記す)と汎用ポリプロピレンを混合したり、汎用ポリプロピレンの主鎖骨格中に長鎖分岐成分を共重合、グラフト重合などで導入してポリプロピレンの熔融張力(MS)を高くすることによって得ることができる。即ち、このようなHMS—PPにより横延伸時の縦配向結晶の幅方向への再配列を抑制することができる。

本発明の第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンは、トルートン比が16以上であれば特に制限はないが、たとえば、以下に示す性質を有するポリプロピレンを含有することが好ましい。

すなわち、トルートン比が30以上であるポリプロピレンを含み、トルートン比を16以上にすることが好ましい。トルートン比が30以上のポリプロピレンは、例えば熔融張力(MS)が高い、いわゆる高熔融張力ポリプロピレン(High Melt Strength—PP;以下HMS—PPと記す)と汎用ポリプロピレンを混合したり、汎用ポリプロピレンの主鎖骨格中に長鎖分岐成分を

共重合、グラフト重合などで導入してポリプロピレンの熔融張力(MS)を高くすることによって得ることができる。このようなHMS-PPを混合することにより、横延伸時の縦配向結晶の幅方向への再配列を抑制することができる。

本発明の第3の形態および第4の形態において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのメルトフローレイト(MFR)は、製膜性の観点から1~30g/10分の範囲にあることが好ましい。メルトフローレイト(MFR)が1g/10分未満であると、熔融押出時に濾圧が上昇したり、押出原料の置換に長時間を要するなどの問題点が生じる場合がある。メルトフローレイト(MFR)が30g/10分を超えると、製膜されたフィルムの厚み斑が大きくなるなどの問題点が生じる場合がある。メルトフローレイト(MFR)は、より好ましくは1~20g/10分である。

本発明の第3の形態および第4の形態において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのメソペンタッド分率(mmmm)は、90~99.5%であることが好ましく、94~99.5%であることがより好ましい。ここでメソペンタッド分率(mmmm)とは、ポリプロピレンにおけるアイソタクチックの立体構造を直接反映する指標である。メソペンタッド分率(mmmm)を90~99.5%とすることで、寸法安定性に優れ、耐熱性、剛性、防湿性、耐薬品性などが著しく向上したフィルムを安定製造することができるので、印刷、コーティング、蒸着、製袋、ラミネート加工などのフィルム加工工程において、高い二次加工性を有するフィルムを提供することができる。メソペンタッド分率(mmmm)が90%未満であると、フィルムとしたときの腰が低下し、熱収縮率が大きくなる傾向にあるため、印刷やコーティングや蒸着や製袋およびラミネート加工などの二次加工性が低下することがあり、水蒸気透過率も高くなることがある。メソペンタッド分率(mmmm)が99.5%を超えると、製膜性が低下することがある。メソペンタッド分率(mmmm)は、さらに好ましくは95~99%、最も好ましくは96~98.5%である。

本発明の第3の形態および第4の形態において、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのアイソタクチックインデックス(II)は、92~99.8%の範囲にあることが好ましい。アイソタクチックインデックス(II)

I) が 92%未満であると、フィルムとしたときの腰が低下する、熱収縮率が大きくなる、防湿性が悪化するなどの問題点が生じることがある。また、アイソタクチックインデックス (II) が 99.8%を超えると、製膜性が悪化する場合がある。アイソタクチックインデックス (II) は、より好ましくは 94~99.5%である。

本発明の第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いられるポリプロピレンは、経済性の観点等から、本発明の特性を損なわない範囲で、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造する際に生じた屑フィルムや、他のフィルムを製造する際に生じた屑フィルム、その他の樹脂をブレンド使用してもかまわない。

本発明の第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンは、主としてプロピレンの単独重合体からなり、本発明の目的を損なわない範囲で、他の不飽和炭化水素の単量体成分が共重合された重合体であってもよいし、プロピレンとプロピレン以外の単量体成分が共重合された重合体がブレンドされてもよい。このような共重合成分やブレンド物を構成する単量体成分として、例えば、エチレン、プロピレン（共重合されたブレンド物の場合）、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、5-エチルヘキセン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

ここで、上記したトルートン比、熔融張力 (MS)、メルトフローレイト (MFR)、g値、メソペンタッド分率 (mmmm)、アイソタクチックインデックス (II) などのポリプロピレンの特性値は、製膜前の原料チップを用いて測定することが望ましいが、製膜後のフィルムを 60℃以下の温度のn-ヘプタンで2時間程度抽出し、不純物・添加物を除去後、130℃で2時間以上真空乾燥したものをサンプルとして用いて測定することもできる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、強力化、製膜性向上の観点からポリプロピレンに相

溶し、延伸時に可塑化効果を具備させうる添加剤が1種以上混合される。ここでいう可塑化効果を具備させうる添加剤とは、安定な高倍率延伸を可能にする可塑剤をいう。このような添加剤が混合されないと、本発明の目的が十分に発揮できず、製膜性も劣ったものとなる。このような添加剤としては、極性基を実質的に含まない石油樹脂および／または極性基を実質的に含まないテルペン樹脂の1種以上が、高倍率延伸、バリア性向上の観点から好ましく用いられる。

ここで、極性基を実質的に含まない石油樹脂とは、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン基、スルホン基またはそれらの変成体などからなる極性基を有さない石油樹脂であり、具体的には石油系不飽和炭化水素を原料とするシクロペンタジエン系、あるいは高級オレフィン系炭化水素を主原料とする樹脂である。

さらに、極性基を実質的に含まない石油樹脂のガラス転移点温度（以下、 T_g と略すことがある）は60℃以上であることが好ましい。ガラス転移温度（ T_g ）が60℃未満では、剛性の向上効果が小さくなることがある。

また、石油樹脂に水素を添加し、その水素添加率を90%以上、好ましくは99%以上とした水素添加（以下、水添と略すことがある）石油樹脂が、特に好ましく用いられる。代表的な水素添加石油樹脂としては、例えばガラス転移温度（ T_g ）が70℃以上で水素添加率99%以上のポリジシクロペンタジエン等の脂環族石油樹脂を挙げることができる。

また、極性基を実質的に含まないテルペン樹脂とは、水酸基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、ハロゲン基、スルホン基またはそれらの変成体などからなる極性基を有さないテルペン樹脂、即ち $(C_{10}H_{16})_n$ の組成の炭化水素およびこれから導かれる変性化合物である。ここで、 n は2～20の自然数である。

テルペン樹脂はテルペノイドと呼ばれることもあり、代表的な化合物としては、ピネン、ジペンテン、カレン、ミルセン、オシメン、リモネン、テレピノレン、テルピネン、サビネン、トリシクレン、ビサボレン、ジンギペレン、サンタレン、カンホレン、ミレン、トタレン等があり、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの場合、水素を添加し、その水素添加率を90%以上とするのが好ましく、とくに99%以上とするのが好ましい。なかでも、水添 β -ピネン、水添 β -ジペンテン等が特に好ましく用いられる。

該石油樹脂またはテルペン樹脂の臭素価としては、10以下が好ましく、さらに好ましくは5以下、特に好ましくは1以下のものがよい。

添加剤の添加量は、その可塑化効果が発揮される量でよいが、前記石油樹脂およびテルペン樹脂の添加量を合わせて0.1～30重量%であることが好ましい。該樹脂の混合量が0.1重量%未満では延伸性、長手方向の剛性の向上効果が小さくなったり、透明性が悪化する場合がある。また、30重量%を越えると、熱寸法安定性が悪くなったりフィルム表層に該添加剤がブリードアウトして滑り性が悪化する場合がある。添加剤の混合量は石油樹脂およびテルペン樹脂の添加量を合わせて、より好ましくは1～20重量%であり、さらに好ましくは2～15重量%である。

なお、添加剤として極性基を含有する石油樹脂および／またはテルペン樹脂を使用した場合には、ポリプロピレンとの相溶性に劣ることから、フィルム内部にボイドが形成されやすく、水蒸気透過率が高くなり、また帯電防止剤や滑剤のブリードアウトを悪化させる可能性がある。

ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させうる添加剤の具体例としては、例えばトーネックス社製“エスコレッツ”（タイプ名：E5300シリーズなど）、ヤスハラケミカル社製“クリアロン”（タイプ名：P-125など）、荒川化学工業社製“アルコン”（タイプ名：P-125など）などが挙げられる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、少なくとも片面に金属蒸着層を設けることにより、ガスバリア性の高い金属蒸着フィルムとすることができる。

また、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、少なくとも片面にポリエステルウレタン系樹脂の被覆層、金属蒸着層を設けることにより、上記金属蒸着フィルムに比較して、さらにガスバリア性の高い金属蒸着フィルムとすることができる。

金属蒸着後に優れたガスバリア性を得る上で、該被覆層は、水溶性および／または水分散性の架橋されたポリエステルウレタン系樹脂と水溶性の有機溶剤との混合塗剤を塗布、乾燥することにより形成されたものであることが好ましい。

被覆層に用いるポリエステルウレタン系樹脂は、ジカルボン酸とジオール成分をエステル化したポリエステルポリオールとポリイソシアネート、また必要によって鎖伸張剤から成るものである。

被覆層に用いるポリエステルウレタン系樹脂のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-ナフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸などを用いることができる。

被覆層に用いるポリエステルウレタン系樹脂のジオール成分としてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの芳香族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ（オキシアルキレン）グリコールなどが挙げられる。

また、被覆層に用いるポリエステルウレタン系樹脂は、ジカルボン酸成分、ジオール成分の他にp-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等が共重合されていても良く、さらに、これらは線状構造であるが、3価以上のエステル形成成分を用いて分枝状ポリエステルとすることもできる。

ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールエタンの付加物などを挙げることができる。

また、鎖伸張剤としては、ペンダントカルボキシル基含有ジオール類や例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブ

タンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、あるいはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタンなどのジアミン類などが挙げられる。

ポリエステルウレタン系樹脂の具体例としては大日本インキ化学工業（株）製“ハイドラン”（タイプ名：AP-40Fなど）などが挙げられる。

また、該被覆層を形成する際、被覆層の被膜成形性および基層との接着力を向上させるために、塗剤に水溶性の有機溶剤として、N-メチルピロリドン、エチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミドの少なくとも1種以上を添加することが好ましい。特にN-メチルピロリドンが被膜成形性と基材との密着性を向上させる効果が大きく好ましい。添加量は、該ポリエステルウレタン系樹脂100重量部に対し1～15重量部が塗剤の引火性および臭気悪化防止の点から好ましく、さらに好ましくは3～10重量部である。

さらに、水分散性ポリエステルウレタン樹脂に架橋構造を導入して、被覆層と基層の接着性を高めることが好ましい。このような塗液を得る手法としては、特開昭63-15816号公報、特開昭63-256651号公報、特開平5-152159号公報の方法が挙げられる。架橋性成分として、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アミン系化合物から選ばれる少なくとも一種の架橋剤を添加することが挙げられる。これら架橋剤は上述のポリエステルウレタン樹脂と架橋して、基層と金属蒸着膜との接着性を高めるものである。

架橋剤として用いるイソシアネート系化合物としては、例えば前記した、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが例示されるが、これに限定されない。

また、架橋剤として用いるエポキシ系化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルトフタル酸ジグリシジルエーテル、イソフタル酸ジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、

アジピン酸ジグリシジルエーテルなどが例示されるが、これらに限定されない。

架橋剤として用いるアミン系化合物としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン等のアミン化合物および、上記アミノ化合物にホルムアルデヒドや炭素数が1～6のアルコールを付加縮合させたアミノ樹脂、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミンなどが例示されるが、これらに限定されない。

食品衛生性および基材との接着性の点から、該被覆層にはアミン系化合物を添加することが好ましい。架橋剤として用いるアミン系化合物の具体例としては、大日本インキ化学工業（株）製“ベッカミン”（タイプ名：APMなど）などが挙げられる。

イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アミン系化合物から選択される架橋剤の添加量は、該水溶性ポリエステルウレタン系樹脂と水溶性有機溶剤の混合塗剤100重量部に対し1～15重量部が耐薬品性向上および耐水性悪化防止の点から好ましく、さらに好ましくは3～10重量部である。架橋剤の添加量が1重量部未満であると、接着性の改善効果が得られない場合があり、また、15重量部を超えると、未反応で残存する架橋剤によると推定される、被覆層と基層の接着性の低下がみられる場合がある。

また、該金属蒸着用フィルムを製膜する時間内で、上述の被覆層組成が完全に架橋して硬化するために、被覆層には少量の架橋促進剤を添加してもよい。

被覆層に添加する架橋促進剤としては、架橋促進効果が大きいので、水溶性の酸性化合物が好ましい。架橋促進剤としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、スルホン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,3-シクロペンタレンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-ナフタール酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸などを用いることができる。

これらの架橋促進剤の具体例としては、大日本インキ化学工業（株）製“キャタリスト”（タイプ名：PTSなど）などが挙げられる。

また、該被覆層には、不活性粒子を添加してもよく、不活性粒子としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどの無機フィラー、および、例えば、架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリル粒子、架橋シリコン粒子などの有機高分子粒子が挙げられる。また、不活性粒子以外にもワックス系の滑剤、およびこれらの混合物などを添加しても良い。

該被覆層は、基層の少なくとも片面に $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚さで設けられることが好ましい。該被覆層が $0.05 \mu\text{m}$ より薄いと基層との接着性が悪化して細かな膜抜けを生じ、金属蒸着後のガスバリア性能が悪化することがある。該被覆層が $2 \mu\text{m}$ より厚いと被覆層の硬化に時間を要し、上述の架橋反応が不完全でガスバリア性能が悪化する場合があり、また該被覆層をフィルム製膜工程中で該基層上に設けた場合、フィルム屑の基層への回収性が悪化し、被覆層樹脂を核とした内部ボイドが多数でき、機械特性が低下する場合がある。

また、被覆層と基層との接着強度は、 0.6 N/cm 以上が好ましい。被覆層と基層の接着強度が 0.6 N/cm 未満であると、加工の工程で被覆層が剥がれやすく使用上の制限が大きくなる場合がある。被覆層と基層との接着強度は、好ましくは 0.8 N/cm 以上であり、より好ましくは 1.0 N/cm 以上である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に被覆層を設けて、金属蒸着用フィルムとして用いる場合、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの中心線平均粗さ (R_a) は、取り扱い性、滑り性、ブロッキング防止性の観点から、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。中心線平均粗さ (R_a) が $0.02 \mu\text{m}$ 未満であると、フィルムの滑り性が悪化し、ハンドリング性が低下する場合があり、中心線平均粗さ (R_a) が $0.2 \mu\text{m}$ を越えると被覆層、金属蒸着層を順次形成した金属蒸着フィルムとした際にアルミ膜にピンホールなどが生じ、ガスバリア性が悪化する場合がある。

また、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に被覆層を設けて、金属蒸着用フ

ィルムとして用いる場合、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの表面光沢は、蒸着後の金属光沢の麗美性のため、135%以上が好ましく、より好ましくは138%以上である。

また、本発明において被覆層を設ける手法としては、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアードクターコーターあるいはこれら以外の塗布装置を用いてポリプロピレンフィルム製造工程外で被覆液を塗布する方法が好ましい。更に好ましくは、フィルム製造工程内で塗布する方法として、ポリプロピレン未延伸フィルムに被覆液を塗布し、逐次二軸延伸する方法、一軸延伸されたポリプロピレンフィルムに塗布し、更に先の一軸延伸方向と直角の方向に延伸する方法などがある。このうち一軸延伸されたポリプロピレンフィルムに塗布し、更に先の一軸延伸方向と直角の方向に延伸する方法が被覆層の厚みを均一にし、かつ生産性が向上することから最も好ましい。

本発の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを、金属蒸着用フィルムとして使用する場合には、基層のポリプロピレンには、脂肪酸アミドなどの有機滑剤は添加しない方が被覆層および金属蒸着層の接着性のために好適である。しかし、滑り性を付与し、作業性や巻き取り性を向上させるために、有機架橋性粒子や無機粒子を少量添加することは許容される。基層のポリプロピレンに少量添加される有機架橋性粒子としては、架橋シリコン粒子、架橋ポリメチルメタクリレート粒子、架橋ポリスチレン粒子などが挙げられ、無機粒子としては、ゼオライトや炭酸カルシウム、酸化ケイ素、珪酸アルミニウムなどを例示することができる。これら粒子の平均粒径は、本発明のフィルムの透明性を大きく悪化させずに滑り性を付与できるので、0.5～5 μm が好ましい。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、上記構成の金属蒸着フィルムとして用いる場合を除き、フィルムの帯電による静電気障害防止のため帯電防止剤が好ましく添加される。本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含有される帯電防止剤は特に限定されないが、例えば、ベタイン誘導体のエチレンオキサイド付加物、第4級アミン系化合物、アルキル

ジエタノールアミン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ステアリン酸グリセリドなど、もしくはこれらの混合物を挙げることができる。

また、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、上記構成の金属蒸着フィルムとして用いる場合を除き、滑剤を添加することが好ましく、上記帯電防止剤と併用することがより好ましい。これは、J I S用語で表現される熱可塑性樹脂の加熱成形時の流動性、離型性をよくするために添加されるものであり、加工機械とフィルム表面、またはフィルム同士の間の摩擦力を調節するために添加される。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに添加される滑剤は特に限定されないが、例えば、ステアリン酸アミド、エルシン酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミドなどのアミド系化合物など、もしくはこれらの混合物が挙げられる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに添加される帯電防止剤の添加量は、用いるポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.3重量部以上添加されていることが好ましく、より好ましくは0.4～1.5重量部の範囲である。また帯電防止剤と滑剤の合計添加量は0.5～2.0重量部が帯電防止性と滑り性の点でより好ましい。

また、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには滑り性付与のため無機粒子および／または架橋有機粒子が好ましく添加混合される。

本発明で、無機粒子とは金属化合物の無機粒子を示し、特に限定されないが、例えば、ゼオライト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、シリカ、珪酸アルミニウム、カオリン、カオリナイト、タルク、クレイ、珪藻土、モンモリロナイト、酸化チタンなどの粒子、もしくはこれらの混合物を挙げることができる。

また、本発明で、架橋有機粒子は架橋剤を用いて高分子化合物を架橋した粒子である。本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに添加される架橋有機粒子は、特に限定されないが、例えば、ポリメトキシシラン系化合物の架橋粒子、ポリスチレン系化合物の架橋

粒子、アクリル系化合物の架橋粒子、ポリウレタン系化合物の架橋粒子、ポリエステル系化合物の架橋粒子、フッ素系化合物の架橋粒子、もしくはこれらの混合物を挙げることができる。

また、無機粒子および架橋有機粒子の平均粒径は $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満では滑り性が悪くなることがあり、 $6 \mu\text{m}$ を越えると粒子の脱落やフィルム同士を擦った時にフィルム表面に傷がつきやすくなることがある。

無機粒子および／または架橋有機粒子の添加量は、 0.02 重量％～ 0.5 重量％の範囲であることが好ましく、より好ましくは 0.05 重量％～ 0.2 重量％の範囲とすることが、耐ブロッキング防止性、滑り性および透明性の点で好ましい。

また、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、必要に応じて上記以外の造核剤、熱安定剤、酸化防止剤などを添加せしめてもよい。

例えば造核剤としては、ソルビトール系、有機リン酸エステル金属塩系、有機カルボン酸金属塩系、ロジン系造核剤などを 0.5 重量％以下、熱安定剤としては2, 6-ジ-第3-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) などを 0.5 重量％以下、酸化防止剤としてはテトラキス-(メチレン-(3, 5-ジ-第3-ブチル-4-ハイドロオキシ-ハイドロシナメート)) ブタン (Irganox 1010) などを 0.5 重量％以下の範囲で添加してもよい。

次に、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面には上記した以外の目的においても、添加剤ブリードアウト・飛散抑制、蒸着膜易接着、易印刷性、ヒートシール性付与、プリントラミネート性付与、光沢付与、ヘイズ低減 (透明性付与)、離型性付与、滑り性付与などの種々の目的に応じて、公知のポリオレフィン樹脂を積層することが好ましい。

この際の積層厚みは、 $0.25 \mu\text{m}$ 以上であり、かつフィルムの全厚みの $1/2$ 以下であることが好ましい。積層厚みが $0.25 \mu\text{m}$ 未満であると、膜切れなどにより均一な積層が困難となり、全厚みの $1/2$ を越えると、機械特性に及ぼ

す表層の影響が大きくなり、ヤング率の低下を引き起こし、フィルムの抗張力性もまた低下する。また、この際積層される表層樹脂は必ずしも本発明の範囲を満たす必要はなく、積層方法は共押出、インライン・オフライン押出ラミネート、インライン・オフラインコーティングなどが挙げられるがこれらのうちいずれかに限定されるわけではなく、随時最良の方法を選択すれば良い。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の少なくとも片方のフィルム表面にコロナ放電処理を施し、フィルム表面の濡れ張力を 35 mN/m 以上とすることは、印刷性、接着性、帯電防止性および滑剤のブリードアウト性を向上させるため好ましく用いることができる。コロナ放電処理時の雰囲気ガスとしては、空気、酸素、窒素、炭酸ガス、あるいは窒素／炭酸ガスの混合系などが好ましく、経済性の観点からは空気中でコロナ放電処理することが特に好ましい。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの 25°C での長手方向のヤング率 ($Y(\text{MD})$) は、 2.5 GPa 以上であることが好ましい。 25°C での $Y(\text{MD})$ が 2.5 GPa 未満であると長手方向に比較して幅方向の剛性が高くなり、剛性がアンバランスとなる。このため、フィルムの腰が不十分となる場合があり、印刷時には、ピッチずれ、ラミネート時にはフィルムの伸び、コーティング・蒸着などを施したフィルムとした場合には膜割れを生じるなど、フィルムの抗張力性が不足する場合がある。 25°C での長手方向のヤング率 ($Y(\text{MD})$) は、熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦延伸条件 (温度、倍率など)、用いるポリプロピレンの結晶性 (mmmm、IIなどに対応)、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件・原料を選定すればよい。 25°C での長手方向のヤング率 ($Y(\text{MD})$) は、より好ましくは 2.7 GPa 以上、さらに好ましくは 3.0 GPa 以上、最も好ましくは 3.2 GPa 以上である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの 80°C での長手方向のヤング率 ($Y(\text{MD})$) は、 0.4 GPa 以上であることが好ましい。 80°C での長手方向のヤング率 ($Y(\text{M}$

D)) が 0.4 GPa 未満であると、フィルム加工時に抗張力性が不十分となることがある。80℃での長手方向のヤング率 (Y (MD)) は、熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦延伸条件 (温度、倍率など)、用いるポリプロピレンの結晶性 (mmmm、II に対応)、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件・原料を選定すればよい。80℃での長手方向のヤング率 (Y (MD)) は、より好ましくは 0.5 GPa 以上、さらに好ましくは 0.6 GPa 以上である。

本発明の第 1 の形態、第 2 の形態、第 3 の形態および第 4 の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、長手方向のヤング率 (Y (MD)) と幅方向のヤング率 (Y (TD)) により表される m 値

$$m = Y (MD) / (Y (MD) + Y (TD))$$

が 25℃において 0.4～0.7 の範囲にあることが好ましい。ここで、m 値は長手方向と幅方向のヤング率の和に占める長手方向のヤング率の比率である。したがって、m 値 < 0.5 のフィルムは長手方向に比較して幅方向の剛性が高く、m 値 = 0.5 のフィルムは、長手方向と幅方向の剛性が実質的にバランスしており、m 値 > 0.5 のフィルムは、幅方向に比較して長手方向の剛性が高い。m 値が 0.4～0.7 であることにより、剛性がバランスした非常に腰の強いフィルムとすることができる。25℃での m 値が 0.4 未満であると、幅方向に比較して長手方向の剛性が劣り、剛性がアンバランスとなるため、フィルム加工時の抗張力性が不十分であったり、フィルムの腰が不十分となる場合があるので好ましくない。m 値が 0.7 を超えると、長手方向に比較して幅方向の剛性が著しく低下してフィルムの腰が不十分となる場合があるので好ましくない。

25℃における m 値は、製膜条件 (熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦・横延伸温度、倍率、縦・横延伸後のフィルムの弛緩など)、用いるポリプロピレンの結晶性 (mmmm、II に対応)、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件・原料を選定すればよい。25℃における m 値は、好ましくは 0.42～0.68、さらに好ましくは 0.44

～0.65、最も好ましくは0.46～0.62の範囲のものである。また、80℃においても、同様にm値が、0.4～0.7の範囲を満たすことが好ましい。

また、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの25℃での長手方向のF2値は、40MPa以上であることが望ましい。ここで、長手方向のF2値とは、長手方向：15cm、幅方向：1cmのサイズで切り出した試料を、原長50mm、引張り速度300mm/分で伸張した際の伸度2%の時に試料にかかる応力である。25℃での長手方向のF2値が40MPa未満であると印刷時にはピッチずれ、ラミネート時にはフィルムの伸び、コーティング・蒸着などを施したフィルムとした場合には膜割れを生じるなど、フィルムの抗張力性が不足する場合がある。25℃での長手方向のF2値は、より好ましくは45MPa以上である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの25℃での長手方向のF5値は、50MPa以上であることが好ましい。ここで、長手方向のF5値とは、長手方向：15cm、幅方向：1cmのサイズで切り出した試料を、原長50mm、引張り速度300mm/分で伸張した際の伸度5%の時に試料にかかる応力である。25℃での長手方向のF5値が50MPa未満であると、印刷時にはピッチずれ、ラミネート時にはフィルムの伸び、コーティング・蒸着などを施したフィルムとした場合には膜割れを生じるなど、フィルムの抗張力性が不足する場合がある。25℃での長手方向のF5値は、より好ましくは55MPa以上である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの120℃での長手方向の熱収縮率は、5%以下であることが好ましい。120℃での長手方向の熱収縮率が5%を越えると、印刷、ラミネート、コーティング、蒸着などの加工時に温度を付加した際のフィルムの収縮が大きくなり、膜抜けやピッチずれ、シワ入りなどの工程不良を誘起することがある。120℃での長手方向の熱収縮率は熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦延伸条件（延伸温度、倍率、縦延伸後のフィルムの弛緩など）、用いるポリプロピレンの結晶性（mmmm、IIなどに対応）、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することがで

き、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な縦延伸条件・原料を選定すればよい。より好ましくは、120℃での長手方向の熱収縮率は4%以下である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの120℃での長手方向と幅方向の熱収縮率の和は、好ましくは、8%以下、より好ましくは、6%である。120℃での長手方向と幅方向の熱収縮率の和が8%を越えると、印刷、ラミネート、コーティング、蒸着などの加工時に温度を付加した際のフィルムの収縮が大きくなり、膜抜けやピッチずれ、しわ入りなどの工程不良を誘起することがある。120℃での長手方向と幅方向の熱収縮率の和は製膜条件（熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦・横延伸温度、倍率、縦・横延伸後のフィルムの弛緩など）、用いるポリプロピレンの結晶性（mmmm、IIなどに対応）、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件・原料を選定すればよい。より好ましくは、120℃での長手方向と幅方向の熱収縮率の和は6%以下である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの水蒸気透過率は、 $1.5 \text{ g/m}^2/\text{d}/0.1 \text{ mm}$ 以下であることが好ましい。水蒸気透過率が $1.5 \text{ g/m}^2/\text{d}/0.1 \text{ mm}$ を越えると、例えば本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを内容物を外気と遮断する包装体として用いた際の防湿性に劣る場合がある。水蒸気透過率は、製膜条件（熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦・横延伸温度、倍率など）、用いるポリプロピレンの結晶性（mmmm、IIなどに対応）、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件、原料を選定すればよい。より好ましくは、 $1.2 \text{ g/m}^2/\text{d}/0.1 \text{ mm}$ 以下である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、一辺が長手方向に平行な $1 \mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な2辺を通過する幅40nm以上の縦フィブリルが存在することが好ましい。

縦フィブリルとは、原子間力顕微鏡（AFM）によるフィルムの表面観察にお

いて観察される、長手方向に配向したフィブрилをいう。縦フィブрилは、幾分波打ったり、枝分かれしたような形状であるものも含む。また、観察する部分によってはフィブрилが長手方向から幾分傾いたような形態をとるが、フィブрилが長手方向に対して $\pm 45^\circ$ 以内で幅方向に比較して長手方向に優先的に配向しているものも含む。

本発明では、一辺が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角の視野で場所を変えて原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて5回観察を行った際に、得られた画像全てに幅方向に平行な2辺を通過する幅 40nm 以上の縦フィブрилが1本以上観察できるフィルムを、縦フィブрилが存在するフィルムと定義する。この際、縦フィブрилはフィルムの両面について観察されることが好ましいが、いずれか片方の面について観察されればよい。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態では、上記のような縦フィブрилを導入することにより、フィルムの長手方向に応力が付加された際に、応力に対して縦フィブрилが変形しにくいため、フィルムの長手方向の剛性を非常に高くすることができる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブрилは、一辺が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な2辺を通過する。好ましくは一辺が長手方向に平行な $5\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、より好ましくは一辺が長手方向に平行な $10\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な2辺を通過することが好ましい。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブрилは、一辺が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、1本以上存在すれば、フィルムの長手方向のヤング率を高くして抗張力性を付与できるが、好ましくは2本以上、より好ましくは3本以上10本以下である。ここで、枝分かれした縦フィブрилは全て1本と計測する。1辺が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な2辺を通過する縦フィブрилが1本以上存在しない場合、フィブрил構造が長手方向に変形しやすく、結果としてフィルムの長手方向の剛性が低下するため、

フィルムの抗張力性が不足することがある。

— 上記のような縦フィブリルが多いほど、フィルムの長手方向のヤング率は高くなる傾向にあるが、あまりに多すぎると表面ヘイズが高くなることがある。より好ましい態様は、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルは、一辺が長手方向に平行な $5\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、1本以上存在すればよいが、より好ましくは2本以上、さらにより好ましくは3本以上10本以下である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムのさらに好ましい態様は、縦フィブリルは、一辺が長手方向に平行な $10\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、1本以上存在することが好ましく、より好ましくは2本以上、さらにより好ましくは3本以上10本以下である。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルの態様は、一辺が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、1本以上存在することが好ましく、上記した好ましい範囲にあれば、十分な縦フィブリルが存在するので、フィブリル構造が変形しにくく、十分な抗張力性を有し、表面光沢やガスバリア性に優れたフィルムとすることができる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルの幅は、フィルムの長手方向のヤング率を高くして抗張力を付与するという観点から、 40nm 以上であることが好ましい。ここで、縦フィブリルの幅とは、原子間力顕微鏡 (AFM) により観察された画像において、幅方向に平行な2辺の間に幅方向に平行な直線を画像が4分割されるように等間隔に3本引き、これら3本の直線に沿って計測される縦フィブリルの幅の平均値である。なお、枝分かれした縦フィブリルの幅は、枝分かれていない部分の幅はそのまま、枝分かれている部分の幅は幅方向に平行な直線に沿って全ての枝分かれした部分の幅を合計して計測すればよい。縦フィブリルの幅が 40nm 未満であると、フィルムの長手方向に応力が付加された場合、縦フィブリルが変形しやすいため、長手方向のヤング率が不十分となり、抗張力性が不足することがある。縦フィブリルの幅が大きいほど、フィルムの長手

方向のヤング率は高くなる傾向にあるが、あまりに大きすぎると表面ヘイズが高くなることもある。本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルの幅は、好ましくは50 nm以上500 nm以下、より好ましくは55 nm以上200 nm以下、最も好ましくは60 nm以上200 nm以下である。本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルの幅が40 nm以上であれば、十分な抗張力性を有し、表面ヘイズや、ガスバリア性に優れたフィルムを得ることができる。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムのフィブリル構造は、上記した縦フィブリルから幅20 nm前後の細い網目状のフィブリルが成長していることが好ましく、このような態様をとることで非常に腰のあるフィルムとすることができる。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの製造には、公知の方法が使用できる。例えば、前記式(1)

$$\log(\text{MS}) > -0.61 \log(\text{MFR}) + 0.82 \quad (1)$$

を満たすポリプロピレンを含むポリプロピレン、あるいは、前記式(2)

$$\log(\text{MS}) > -0.61 \log(\text{MFR}) + 0.52 \quad (2)$$

を満たすポリプロピレン、あるいは、前記トルートン比が30以上のポリプロピレンを含むポリプロピレンあるいは前記トルートン比が16以上のポリプロピレンに、極性基を実質的に含まない石油樹脂および/または極性基を実質的に含まないテルペン樹脂の1種以上を混合した樹脂を押出機に供給して200～290℃の温度で熔融させ、濾過フィルターを経た後、スリット状口金から押し出し、冷却用ドラムに巻き付けてシート状に冷却固化せしめ未延伸フィルムとする。冷却用ドラムの温度は20～100℃とし、フィルムを適度に結晶化させることが二軸延伸後のフィルムの縦フィブリルを大きく、多くする上で好ましい。

次に、得られた未延伸フィルムを、公知の縦-横逐次二軸延伸法を用いて二軸延伸する。長手方向に高度に強力化された二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造する重要なポイントとして、縦方向(=長手方向)の延伸倍率が挙げられる。通常の縦-横逐次二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製膜する際の縦方向の実効

延伸倍率は、4.5～5.5倍の範囲であり、6倍を越えると安定な製膜が困難になり、横延伸でフィルムが破れてしまうのに対して、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムでは、縦方向の実効延伸倍率を6倍以上とすることが好ましい。縦方向の実効延伸倍率が6倍未満であると、十分な縦フィブリルが得られず、フィルムの長手方向の剛性が不足する場合があります、薄膜化を行った際のフィルムの腰が不十分となることがある。縦方向の実効延伸倍率は、より好ましくは7倍以上、さらに好ましくは8倍以上である。この際、縦延伸を少なくとも2段階以上に分けて行うことは、長手方向の強力化、縦フィブリルの導入の観点から好ましいことがある。縦延伸温度は、安定製膜性と長手方向の強力化、縦フィブリルの導入などの観点から適宜最適な温度条件を選定すればよく、120～150℃であることが好ましい。また、縦延伸後の冷却過程において、フィルムの厚みムラが悪化しない程度に縦方向に弛緩を与えることは、長手方向の寸法安定性の観点から好ましい。

幅方向の実効延伸倍率は、10倍以下であることが好ましい。幅方向の実効延伸倍率が10倍を越えると、得られるフィルムの長手方向の剛性が不足したり、縦フィブリルが少なくなったり、製膜が不安定になる場合がある。横延伸温度は、安定製膜、厚みムラ、長手方向の強力化、縦フィブリルの導入などの観点から適宜最適な温度条件を選定すればよく、150～180℃であることが好ましい。

幅方向に延伸したのち、さらに幅方向に1%以上の弛緩を与えつつ150～180℃で熱固定し、冷却して巻き取ることで、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが得られる。

また、本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを金属蒸着用フィルムとする際の製造方法の一例について説明するが、本発明は下記製造方法により限定されるものではない。

例えば、前記式(1)

$$\log(\text{MS}) > -0.61 \log(\text{MFR}) + 0.82 \quad (1)$$

を満たすポリプロピレンを含むポリプロピレン、あるいは、前記式(2)

$$\log(\text{MS}) > -0.61 \log(\text{MFR}) + 0.52 \quad (2)$$

を満たすポリプロピレンを含むポリプロピレンに、または、前記トルートン比が

3.0以上のポリプロピレンを含むポリプロピレンあるいは前記トルートン比が1.6以上のポリプロピレンに、極性基を実質的に含まない石油樹脂および／または極性基を実質的に含まないテルペン樹脂の1種以上を混合した樹脂および／または第3の層の樹脂を準備し、これらを別々の押出機に供給して200～290℃の温度で熔融させ、濾過フィルターを経た後、短管あるいは口金内で合流せしめ、目的とするそれぞれの積層厚みでスリット状口金から押し出し、冷却用ドラムに巻き付けてシート状に冷却固化せしめ未延伸積層フィルムとする。冷却用ドラムの温度は20～100℃とし、フィルムを適度に結晶化させることが二軸延伸後のフィルムの縦フィブリルを大きく、多くする上で好ましい。

—この未延伸積層フィルムを120～150℃の温度に加熱し、長手方向に6倍以上に延伸し、次いでテンター式延伸機に導入し150～180℃で幅方向に10倍以下に延伸した後、150～180℃で弛緩熱処理し、冷却する。さらに、必要に応じ、基層の金属蒸着層を設ける面および／または反対側の第3の面に、空気あるいは窒素あるいは炭酸ガスと窒素の混合雰囲気中で、コロナ放電処理する。この際、第3層としてヒートシール層を積層した場合には、高い接着強度を得るためには、コロナ放電処理はしない方が好ましい。次いで、該フィルムを巻き取り、金属蒸着用二軸延伸ポリプロピレンフィルムとする。

また、さらにガスバリア性を高めたフィルムとする場合には、上記未延伸積層フィルムを120～150℃の温度に加熱し、長手方向に6倍以上に延伸した後、冷却し、一軸延伸されたフィルム基層上に前述の被覆層塗剤をコート（必要により基層表面をコロナ放電処理を行い）し、次いでテンター式延伸機に導入し150～180℃で幅方向に10倍以下に延伸した後、150～180℃で弛緩熱処理し、冷却する。さらに、必要に応じ基層の被覆層を設けた面および／または反対側の第3層の面に、空気あるいは窒素あるいは炭酸ガスと窒素の混合雰囲気中で、コロナ放電処理する。この際、第3層としてヒートシール層を積層した場合には、高い接着強度を得るためには、コロナ放電処理はしない方が好ましい。次いで、該フィルムを巻き取り、金属蒸着用二軸延伸ポリプロピレンフィルムとする。

本発明において得られた金属蒸着用二軸延伸ポリプロピレンフィルムを40～

60℃でエージングを行うことが、被覆層の反応が促進することにより、基層との接着強度が向上し、また金属蒸着層との接着強度も向上して、ガスバリア性能が向上するため好ましい。エージングを行う時間は、12時間以上が耐薬品性向上の効果の点から好ましく、さらに好ましくは24時間以上である。

次に、金属蒸着は、金属の真空蒸着によって行い、蒸発源から金属を蒸着させ、本発明において得られた金属蒸着用二軸延伸ポリプロピレンフィルムの被覆層面上に蒸着層を形成する。

この蒸発源としては抵抗加熱方式のボート形式や、輻射あるいは高周波加熱によるルツボ形式や、電子ビーム加熱による方式などがあるが、特に限定されない。

この蒸着に用いる金属としては、Al, Zn, Mg, Sn, Siなどの金属が好ましいが、Ti, In, Cr, Ni, Cu, Pb, Feなども使用できる。これらの金属はその純度が99%以上、望ましくは99.5%以上の粒状、ロッド状、タブレット状、ワイヤー状あるいはルツボの形状に加工したものが好ましい。

また、この蒸着金属の中で特に、金属蒸着層の耐久性、生産性、コスト面から、アルミニウムの蒸着層を少なくとも片面に設けることが好ましい。このときアルミニウムと同時あるいは逐次に、例えばニッケル、銅、金、銀、クロム、亜鉛などの他の金属成分も蒸着することができる。

金属蒸着層の厚さは10nm以上であることが高度なガスバリア性能を発現するために好ましい。さらに好ましくは20nm以上である。蒸着層の上限は特に設けないが、経済性、生産性の点から50nm未満がより好ましい。

金属蒸着層の光沢度は、600%以上が好ましく、700%以上がさらに好ましい。

また、金属酸化物の蒸着層を付設して、ガスバリア性に優れた透明ガスバリアフィルムとして、透明包装用フィルムなどに好適に用いられる。ここで、金属酸化物の蒸着膜とは、不完全酸化アルミニウム、不完全酸化珪素などの金属酸化物の被膜であり、特に不完全酸化アルミニウムが蒸着層の耐久性、生産性、コスト面から好ましい。これらの蒸着方法は公知の方法で行うことができ、例えば、不完全酸化アルミニウム膜の場合は、真空度 10^{-4} Torr以下の高度の真空装置内でフィルムを走行させ、アルミニウム金属を加熱溶融して蒸発させ、蒸発箇

所に少量の酸素ガスを供給し、アルミニウムを酸化させながらフィルム表面に凝集堆積させ、蒸着層を付設する。金属酸化物の蒸着層の厚さは10～50nmの範囲が好ましく、さらに好ましくは10～30nmの範囲である。金属酸化物の蒸着層の不完全度は、蒸着した後に酸化が進み金属酸化物蒸着フィルムの光線透過率が変化し、光線透過率は好ましくは70～90%の範囲である。光線透過率が70%未満では包装袋とした場合に、内容物が透視しにくいので好ましくない。また光線透過率が90%を超える場合は、包装袋とした場合にガスバリア性能が不足しやすくなるので好ましくない。

本発明において得られた金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムの被覆層と金属蒸着層および金属酸化物蒸着膜との接着強度は、0.6N/cm以上が好ましく、0.8N/cm以上がさらに好ましい。接着強度が上記範囲未満であると、蒸着したフィルムをロール状に長尺に巻き取り、二次加工時に巻き出す際に蒸着層が剥ぎ取られ、ガスバリア性能が悪化する場合がある。

また、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、金属蒸着膜および金属酸化物蒸着を付設したフィルムのガスバリア性能は、水蒸気透過率が $4\text{ g/m}^2/\text{d}$ 以下、好ましくは $1\text{ g/m}^2/\text{d}$ 以下であり、酸素透過率が $200\text{ ml/m}^2/\text{d}/\text{MPa}$ 以下、好ましくは $100\text{ ml/m}^2/\text{d}/\text{MPa}$ であることが食品包装袋として用いた場合に好ましい。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態および第4の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、従来の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに比較して寸法安定性・防湿性などの重要特性を悪化させることなく、長手方向の剛性が高められており、これによりフィルムのハンドリング性に優れるだけでなく、印刷、ラミネート、コーティング、蒸着、製袋などのフィルム加工時に、加工張力に対する優れた抗張力性を示し、膜割れや印刷ピッチずれなどのベースフィルム起因のトラブルを解消することができる。また、従来のポリプロピレンフィルムに比較して同じ厚みでも長手方向の剛性が高く、抗張力性に優れることから、従来の二軸延伸ポリプロピレンフィルムより薄くしても加工特性を保持することができる。以上のことから、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは包装用、工業用などに好ましく用いることができる。

本発明の第5の形態は、一边が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な2辺を通過する幅 40nm 以上の縦フィブリルが存在することを特徴とする二軸延伸ポリプロピレンフィルムである。

縦フィブリルとは、原子間力顕微鏡（AFM）によるフィルムの表面観察において観察される、長手方向に配向したフィブリルをいう。縦フィブリルは、幾分波打ったり、枝分かれしたような形状であるものも含む。また、観察する部分によってはフィブリルが長手方向から幾分傾いたような形態をとるが、フィブリルが長手方向に対して $\pm 45^\circ$ 以内で幅方向に比較して長手方向に優先的に配向しているものも含む。

本発明では、一边が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角の視野で場所を変えて原子間力顕微鏡（AFM）を用いて5回観察を行った際に、得られた画像全てに幅方向に平行な2辺を通過する幅 40nm 以上の縦フィブリルが1本以上観察できるフィルムを、縦フィブリルが存在するフィルムと定義する。この際、縦フィブリルはフィルムの両面について観察されることが好ましいが、いずれか片方の面について観察されればよい。

本発明の第5の形態では、上記のような縦フィブリルを導入することにより、フィルムの長手方向に応力が付加された際に、応力に対して縦フィブリルが変形しにくいため、フィルムの長手方向の剛性を非常に高くすることができる。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルは、一边が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な2辺を通過する。好ましくは一边が長手方向に平行な $5\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、より好ましくは一边が長手方向に平行な $10\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な2辺を通過することが好ましい。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルは、辺が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、1本以上存在すれば、フィルムの長手方向のヤング率を高くして抗張力性を付与できるが、好ましくは2本以上、より好ましくは3本以上10本以下である。ここで、枝分かれした縦フィブリルは全て1本と計測する。一边が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な2辺を通過する縦フィブリルが1本以上存在

しない場合、フィブリル構造が長手方向に変形しやすく、結果としてフィルムの長手方向の剛性が低下するため、フィルムの抗張力性が不足する場合がある。

上記のような縦フィブリルが多いほど、フィルムの長手方向のヤング率は高くなる傾向にあるが、あまりに多すぎると表面ヘイズが高くなることがある。より好ましい態様は、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルは、一辺が長手方向に平行な $5\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、1本以上存在することが好ましく、より好ましくは2本以上、さらにより好ましくは3本以上10本以下である。

本発明の第5の形態のさらに好ましい態様は、縦フィブリルは、一辺が長手方向に平行な $10\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、好ましくは、1本以上存在することが好ましく、より好ましくは2本以上、さらにより好ましくは3本以上10本以下である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルの態様は、一辺が長手方向に平行な $1\mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、1本以上存在することが好ましく、上記した好ましい範囲にあれば、十分な縦フィブリルが存在するので、フィブリル構造が変形しにくく、十分な抗張力性を有し、表面光沢やガスバリア性に優れたフィルムとする。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリルの幅は、フィルムの長手方向のヤング率を高くして抗張力を付与するという観点から、 40nm 以上である。ここで、縦フィブリルの幅とは、原子間力顕微鏡

(AFM)により観察された画像において、幅方向に平行な2辺の間に幅方向に平行な直線を画像が4分割されるように等間隔に3本引き、これら3本の直線に沿って計測される縦フィブリルの幅の平均値である。なお、枝分かれした縦フィブリルの幅は、枝分かれしていない部分の幅はそのまま、枝分かれている部分の幅は幅方向に平行な直線に沿って全ての枝分かれした部分の幅を合計して計測すればよい。縦フィブリルの幅が 30nm 未満であると、フィルムの長手方向に応力が付加された場合、縦フィブリルが変形しやすいため、長手方向のヤング率が不十分となり、抗張力性が不足する場合がある。縦フィブリルの幅が大きいほど、フィルムの長手方向のヤング率は高くなる傾向にあるが、あまりに大きすぎ

ると表面ヘイズが高くなることがある。本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリラの幅は、好ましくは50nm以上500nm以下、より好ましくは55nm以上250nm以下、最も好ましくは60nm以上200以下の範囲のものである。本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが有する縦フィブリラの幅が40nm以上であれば、十分な抗張力性を有し、表面ヘイズや、ガスバリア性に優れたフィルムを得ることができる。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムのフィブリラ構造は、上記した縦フィブリラから幅20nm前後の細い網目状のフィブリラが成長していることが好ましく、このような態様をとることで非常に腰のあるフィルムとすることができる。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、従来に比較して溶融張力(MS)が高い、いわゆる高溶融張力ポリプロピレン(HMS-PP)が含まれることが好ましい。

上記HMS-PPは、230℃で測定したときの溶融張力(MS)とメルトフローレイト(MFR)が、下記式

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.82$$

を満たすことが好ましい。

ここで、230℃で測定したときの溶融張力(MS)とは、東洋精機製メルトテンションテスターを用いて、ポリプロピレンを230℃に加熱し、溶融ポリプロピレンを押出速度15mm/分で吐出しストランドとし、このストランドを6.5m/分の速度で引き取る際の張力を測定し、溶融張力(MS)とした。単位は、cNである。

また、230℃で測定したときのメルトフローレイト(MFR)とは、JISK6758に従って2.16kgの荷重下で測定されたメルトフローレイト(MFR)であり、単位はg/10分である。

また、上記HMS-PPは、トルートン比が30以上であることが好ましい。

ここで、トルートン比は流入圧力損失法を用い、Cogswellの理論[Polymer Engineering Science、12、64(1972)]に従って測定を行った。ここでいうトルートン比とは、指数関数で近似し

た伸張粘度－伸張ひずみ速度曲線、剪断粘度－剪断ひずみ速度曲線から求めた 230℃、ひずみ速度 60 S⁻¹での伸張粘度と剪断粘度の比である。

上記 HMS-PP のトルートン比は、一般的には、高いほど好ましいが、あまりに高すぎると製膜性が悪化したり、表面ヘイズが悪化する場合がある。上記 HMS-PP のトルートン比は、より好ましくは 35 以上、さらに好ましくは 40 以上 100 以下である。

本発明の第 5 の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、上記のような HMS-PP を含むことにより、汎用の縦－横逐次二軸延伸法において、これまで困難であった長手方向の剛性が高い二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造することができる。即ち、上記 HMS-PP が横延伸時の縦配向結晶の幅方向への再配列を抑制する。

上記のような HMS-PP を得るには、高分子量成分を多く含むポリプロピレンをブレンドする方法、分岐構造を持つオリゴマーやポリマーをブレンドする方法、特開昭 62-121704 号公報に記載されているようにポリプロピレン分子中に長鎖分岐構造を導入する方法、あるいは特許第 2869606 号公報に記載されているように長鎖分岐を導入せずに熔融張力と固有粘度、結晶化温度と融点とがそれぞれ特定の関係を満たし、かつ沸騰キシレン抽出残率が特定の範囲にある直鎖状の結晶性ポリプロピレンとする方法等が好ましく用いられる。

本発明の第 5 の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、上記のうちポリプロピレン分子中に長鎖分岐を導入して熔融張力を高めた HMS-PP を用いることが特に好ましい。長鎖分岐を導入して熔融張力を高めた HMS-PP の具体例としては、Basell 社製 HMS-PP (タイプ名: PF-814 など)、Borealis 社製 HMS-PP (タイプ名: WB130 HMS など)、Dow 社製 HMS-PP (タイプ名: D201 など) などが挙げられる。

ポリプロピレンの長鎖分岐の程度を示す指標値として、下記式で表される分岐指数 g が挙げられる。

$$g = [\eta]_{LB} / [\eta]_{LIN}$$

ここで、 $[\eta]_{LB}$ は長鎖分岐を有するポリプロピレンの固有粘度であり、 $[\eta]_{LIN}$ は長鎖分岐を有するポリプロピレンと実質的に同一の重量平均分子量を有する

直鎖状の結晶性ポリプロピレンの固有粘度である。なお、固有粘度はテトラリンに溶解した試料について公知の方法で135℃で測定する。また、重量平均分子量は、M. L. McConnellによってAmerican Laboratory、May、63-75（1978）に発表されている方法、すなわち低角度レーザー光散乱光度測定法で測定される。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれるHMS-PPの分岐指数gは、0.95以下であることが好ましく、より好ましくは0.9以下である。分岐指数が0.95を超えると、HMS-PPの添加効果が低下し、フィルムとしたときの長手方向のヤング率が不十分となる場合がある。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含まれるHMS-PPの熔融張力(MS)は、3~100cNの範囲にあることが好ましい。熔融張力(MS)が3cN未満であると、フィルムとしたときの長手方向のヤング率が不十分となる場合がある。熔融張力(MS)が大きいほど長手方向のヤング率は高くなる傾向にあるが、熔融張力(MS)が100cNを超えると製膜性が悪化する場合がある。より好ましくは4~80cN、さらに好ましくは5~40cN、さらにより好ましくは5~20cNである。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンに含まれるHMS-PPの混合量は、特に制限されないが、1~60重量%であることが好ましく、比較的少量添加でもある程度の効果がみられるのが特徴である。混合量が1重量%未満では横延伸性が悪化したり、長手方向の剛性向上効果が小さくなる場合があり、上記範囲を超えると、縦延伸性が悪化したり、フィルムの耐衝撃性、ヘイズなどが悪化する場合がある。より好ましくは2~50重量%、さらに好ましくは3~40重量%である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに使用するポリプロピレンは、230℃で測定したときの熔融張力(MS)とメルトフローレイト(MFR)の関係が次式を満たすことが好ましい。

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.52$$

本発明に使用するポリプロピレンは、より好ましくは、下記の式

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.56$$

を満たし、特に好ましくは

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.62$$

を満たすことが好ましい。これらは、例えば上記HMS-PPの添加量を調整することで、調製が可能であり、長手方向の剛性をさらに向上することができる。

下記式

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.52$$

を満たすポリプロピレンは、例えば、熔融張力(MS)が高い、いわゆる高熔融張力ポリプロピレン(High Melt Strength-PP; 以下HMS-PPと記す)と汎用ポリプロピレンを混合したり、汎用ポリプロピレンの主鎖骨格中に長鎖分岐成分を共重合、グラフト重合などで導入してポリプロピレンの熔融張力(MS)を高くすることによって得ることができる。即ち、このようなHMS-PPにより横延伸時の縦配向結晶の幅方向への再配列を抑制することができる。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンは、トルートン比が16以上であることが好ましい。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのトルートン比は、一般に、高いほど好ましいが、あまりに高すぎると製膜性が悪化したり、表面ヘイズが悪化する場合がある。より好ましくは18以上、さらに好ましくは20~50、最も好ましくは20~45の範囲のものである。これらは、例えば上記HMS-PPの添加量を調整することで、調製が可能であり、長手方向の剛性をさらに向上することができる。

上記したようなトルートン比が16以上のポリプロピレンは、例えばトルートン比が30以上のHMS-PPと汎用ポリプロピレンを混合したり、汎用ポリプロピレンの主鎖骨格中に長鎖分岐成分を共重合、グラフト重合などで導入してポリプロピレンのMSを高くすることによって得ることができる。即ち、このようなHMS-PPにより横延伸時の縦配向結晶の幅方向への再配列を抑制することができる。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのメルトフローレイト(MFR)は、製膜性の観点から1~30g/10分の

範囲にあることが好ましい。メルトフローレイト (MFR) が $1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 未満であると、溶融押出時に濾圧が上昇したり、押出原料の置換に長時間を要するなどの問題点が生じる場合がある。メルトフローレイト (MFR) が $30 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ を超えると、製膜されたフィルムの厚み斑が大きくなるなどの問題点が生じる場合がある。メルトフローレイト (MFR) は、より好ましくは $1 \sim 20 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのメソペンタッド分率 (mmmm) は、 $90 \sim 99.5\%$ であることが好ましく、 $94 \sim 99.5\%$ であることがより好ましい。ここでメソペンタッド分率 (mmmm) とは、ポリプロピレンにおけるアイソタクチックの立体構造を直接反映する指標である。メソペンタッド分率 (mmmm) を $90 \sim 99.5\%$ とすることで、寸法安定性に優れ、耐熱性、剛性、防湿性、耐薬品性などが著しく向上したフィルムを安定製造することができるので、印刷、コーティング、蒸着、製袋、ラミネート加工などのフィルム加工工程において、高い二次加工性を有するフィルムを提供することができる。メソペンタッド分率 (mmmm) が 90% 未満であると、フィルムとしたときの腰が低下し、熱収縮率が大きくなる傾向にあるため、印刷やコーティングや蒸着や製袋およびラミネート加工などの二次加工性が低下することがあり、水蒸気透過率も高くなることがある。メソペンタッド分率 (mmmm) が 99.5% を超えると、製膜性が低下することがある。メソペンタッド分率 (mmmm) は、より好ましくは $95 \sim 99\%$ 、さらに好ましくは $96 \sim 98.5\%$ の範囲のものである。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンのアイソタクチックインデックス (II) は、 $92 \sim 99.8\%$ の範囲にあることが好ましい。アイソタクチックインデックス (II) が 92% 未満であると、フィルムとしたときの腰が低下する、熱収縮率が大きくなる、防湿性が低下するなどの問題点が生じることがある。またアイソタクチックインデックス (II) が 99.8% を超えると、製膜性が悪化する場合がある。アイソタクチックインデックス (II) は、より好ましくは $94 \sim 99.5\%$ である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレ

ンは、経済性の観点等から、本発明の特性を損なわない範囲で、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造する際に生じた屑フィルムや、他のフィルムを製造する際に生じた屑フィルム、その他の樹脂をブレンド使用してもかまわない。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに用いるポリプロピレンは、主としてプロピレンの単独重合体からなり、本発明の目的を損なわない範囲で、他の不飽和炭化水素の単量体成分が共重合された重合体であってもよいし、プロピレンとプロピレン以外の単量体成分が共重合された重合体がブレンドされていてもよい。このような共重合成分やブレンド物を構成する単量体成分として、例えば、エチレン、プロピレン（共重合されたブレンド物の場合）、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、5-エチルヘキセン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

ここで、上記したポリプロピレンの特性値（溶融張力（MS）、メルトフローレイト（MFR）、トルートン比、g値、メソペンタッド分率（mmmm）、アイソタクチックインデックスタクチックインデックス（II））は、製膜前の原料チップを用いて判定することが望ましいが、製膜後のフィルムについても、該フィルムを60℃以下の温度のn-ヘプタンで2時間程度抽出し、不純物・添加物を除去後、130℃で2時間以上真空乾燥したものをサンプルとして用いて判定することもできる。

次に、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、強力化、製膜性向上の観点からポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤が1種以上混合されることが好ましい。ここでいう可塑化効果を具備させる添加剤とは、安定な高倍率延伸を可能にする可塑剤をいう。かかる添加剤が混合されないと、本発明の目的が十分に発揮できず、十分な縦フィブリルが得られず、また製膜性も劣ったものとなることがある。このような添加剤としては、極性基を実質的に含まない石油樹脂および／または極性基を実質的に含まないテルペン樹脂の1種以上が、高倍率延伸、バリア性向上の観点から好ましく用いられる。

ここで、極性基を実質的に含まない石油樹脂とは、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン基、スルホン基またはそれらの変成体などからなる極性基を有さない石油樹脂であり、具体的には石油系不飽和炭化水素を原料とするシクロペンタジエン系、あるいは高級オレフィン系炭化水素を主原料とする樹脂である。

さらに、極性基を実質的に含まない石油樹脂のガラス転移点温度（以下、 T_g と略すことがある）は、 60°C 以上であることが好ましい。ガラス転移温度（ T_g ）が 60°C 未満では、剛性の向上効果が小さくなることがある。

また、石油樹脂に水素を添加し、その水素添加率を 90% 以上、好ましくは 99% 以上とした水素添加（以下、水添と略すことがある）石油樹脂は、特に好ましく用いられる。代表的な水添石油樹脂としては、例えばガラス転移温度（ T_g ）が 70°C 以上で水添率 99% 以上のポリシクロペンタジエン等の脂環族石油樹脂を挙げることができる。

また、極性基を実質的に含まないテルペン樹脂とは、水酸基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、ハロゲン基、スルホン基またはそれらの変成体などからなる極性基を有さないテルペン樹脂、即ち $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ の組成の炭化水素およびこれから導かれる変性化合物である。ここで、 n は $2 \sim 20$ の自然数である。

テルペン樹脂はテルペノイドと呼ばれることもあり、代表的な化合物としては、ピネン、ジペンテン、カレン、ミルセン、オシメン、リモネン、テレピノレン、テルピネン、サビネン、トリシクレン、ピサボレン、ジンギペレン、サンタレン、カンホレン、ミレン、トタレン等があり、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの場合、水素を添加し、その水素添加率を 90% 以上とするのが好ましく、とくに 99% 以上とするのが好ましい。なかでも、水添 β -ピネン、水添 β -ジペンテン等がとくに好ましく用いられる。

該石油樹脂またはテルペン樹脂の臭素価としては、 10 以下が好ましく、さらに好ましくは 5 以下、特に好ましくは 1 以下のものがよい。

添加剤の添加量は、その可塑化効果が発揮される量でよいが、前記石油樹脂およびテルペン樹脂の添加量を合わせて $0.1 \sim 30$ 重量%であることが好ましい。該樹脂の混合量が 0.1 重量%未満では延伸性、長手方向の剛性の向上効果が小さくなったり、透明性が悪化する場合がある。また、 30 重量%を越えると、熱

寸法安定性が悪くなったりフィルム表層に該添加剤がブリードアウトして滑り性が悪化する場合がある。添加剤の混合量は石油樹脂およびテルペン樹脂の添加量を合わせて、より好ましくは1～20重量%であり、さらに好ましくは2～15重量%である。

なお、添加剤として極性基を含有する石油樹脂および／またはテルペン樹脂を使用した場合には、ポリプロピレンとの相溶性に劣ることから、フィルム内部にボイドが形成されやすく、水蒸気透過率が高くなり、また帯電防止剤や滑剤のブリードアウトを悪化させる可能性があるため好ましくない。

かかるポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の具体例としては、例えばトーネックス社製“エスコレッツ”（タイプ名：E530.0シリーズなど）、ヤスハラケミカル社製“クリアロン”（タイプ名：P-125など）、荒川化学工業社製“アルコン”（タイプ名：P-125など）などが挙げられる。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、少なくとも片面に金属蒸着層を設けることにより、ガスバリア性の高い金属蒸着フィルムとすることができる。

また、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、少なくとも片面にポリエステルウレタン系樹脂の被覆層、金属蒸着層を設けることにより、上記金属蒸着フィルムに比較して、さらにガスバリア性の高い金属蒸着フィルムとすることができる。

金属蒸着後に優れたガスバリア性を得る上で、該被覆層は、水溶性および／または水分散性の、架橋されたポリエステルウレタン系樹脂と水溶性の有機溶剤との混合塗剤を塗布、乾燥することにより形成されたものであることが好ましい。

被覆層に用いるポリエステルウレタン系樹脂とは、ジカルボン酸とジオール成分をエステル化したポリエステルポリオールとポリイソシアネート、また必要によって鎖伸張剤から成るものである。

被覆層に用いるポリエステルウレタン樹脂のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタ

ール酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-ナフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸などを用いることができる。

被覆層に用いるポリエステルウレタン樹脂のジオール成分としてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの芳香族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ(オキシアルキレン)グリコールなどが挙げられる。

また、被覆層に用いるポリエステルウレタン系樹脂は、ジカルボン酸成分、ジオール成分の他にp-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等が共重合されていても良く、さらに、これらは線状構造であるが、3価以上のエステル形成成分を用いて分枝状ポリエステルとすることもできる。

ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールエタンの付加物などを挙げることができる。

また、鎖伸張剤としては、ペンダントカルボキシル基含有ジオール類や例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、あるいはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタンなどのジアミン類などが挙げられる。

ポリエステルウレタン系樹脂の具体例としては大日本インキ化学工業(株)製“ハイドラン”(タイプ名:AP-40Fなど)などが挙げられる。

また、該被覆層を形成する際、被覆層の被膜成形性および基層との接着力を向上させるために、塗剤に水溶性の有機溶剤として、N-メチルピロリドン、エチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミドの少なくとも1種以上を添加することが好ましい。特にN-メチルピロリドンが被膜成形性と基材との密着性を向上させる効果が大きく好ましい。添加量は、該ポリエステルウレタン系樹脂100重量部に対し1～15重量部が塗剤の引火性および臭気悪化防止の点から好ましく、さらに好ましくは3～10重量部である。

さらに、水分散性ポリエステルウレタン樹脂に架橋構造を導入して、被覆層と基層の接着性を高めることが好ましい。このような塗液を得る手法としては、特開昭63-15816号公報、特開昭63-256651号公報、特開平5-152159号公報の方法が挙げられる。架橋性成分として、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アミン系化合物から選ばれる少なくとも一種の架橋剤を添加することが挙げられる。これら架橋剤は上述のポリエステルウレタン樹脂と架橋して、基層と金属蒸着膜との接着性を高めるものである。

架橋剤として用いるイソシアネート系化合物としては、例えば前記した、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが例示されるが、これに限定されるものではない。

また、架橋剤として用いるエポキシ系化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルトフタル酸ジグリシジルエーテル、イソフタル酸ジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテルなどが例示されるが、これに限定されない。

架橋剤として用いるアミン系化合物としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン等のアミン化合物および、上記アミノ化合物にホルムアルデヒドや炭素数が1～6のアルコールを付加縮合させたアミノ樹脂、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミンなどが例示されるが、これらに限定されない。

食品衛生性および基材との接着性の点から、該被覆層にはアミン系化合物を添加することが好ましい。架橋剤として用いるアミン系化合物の具体例としては、

大日本インキ化学工業（株）製“ベッカミン”（タイプ名：APMなど）などが挙げられる。

イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アミン系化合物から選択される架橋剤の添加量は、該水溶性ポリエステルウレタン系樹脂と水溶性有機溶剤の混合塗剤100重量部に対し1～15重量部が耐薬品性向上および耐水性悪化防止の点から好ましく、さらに好ましくは3～10重量部である。架橋剤の添加量が上記範囲未満であると、接着性の改善効果が得られない場合があり、また15重量部を超えると、未反応で残存する架橋剤によると推定される、被覆層と基層の接着性の低下がみられる場合がある。

また、該金属蒸着用フィルムを製膜する時間内で、上述の被覆層組成が完全に架橋して硬化するために、被覆層には少量の架橋促進剤を添加してもよい。

被覆層に添加する架橋促進剤としては、架橋促進効果が大きいので、水溶性の酸性化合物が好ましい。架橋促進剤としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、スルホン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、1,3-シクロペンタレンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-ナフタール酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸などを用いることができる。

これらの架橋促進剤の具体例としては、大日本インキ化学工業（株）製“キャタリスト”（タイプ名：PTSなど）などが挙げられる。

また、該被覆層には、不活性粒子を添加してもよく、不活性粒子としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタンなどの無機フィラー、および、例えば、架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリル粒子、架橋シリコン粒子などの有機高分子粒子が挙げられる。また、不活性粒子以外にもワックス系の滑剤、およびこれらの混合物などを添加しても良い。

該被覆層は、基層の少なくとも片面に0.05～2 μ mの厚さで設けられるこ

とが好ましい。該被覆層が $0.05\mu\text{m}$ より薄いと基層との接着性が悪化して細かな膜抜けを生じ、金属蒸着後のガスバリア性能が悪化することがある。該被覆層が $2\mu\text{m}$ より厚いと被覆層の硬化に時間を要し、上述の架橋反応が未完全でガスバリア性能が悪化する場合があります、また該被覆層をフィルム製膜工程中で該基層上に設けた場合、フィルム屑の基層への回収性が悪化し、被覆層樹脂を核とした内部ボイドが多数でき、機械特性が低下する場合があります。

また、被覆層と基層との接着強度は、 $0.6\text{N}/\text{cm}$ 以上が好ましい。被覆層と基層の接着強度が $0.6\text{N}/\text{cm}$ 未満であると、加工の工程で被覆層が剥がれやすく使用上の制限が大きくなる場合があります。被覆層と基層の接着強度は、好ましくは $0.8\text{N}/\text{cm}$ 以上であり、より好ましくは $1.0\text{N}/\text{cm}$ 以上である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に被覆層を設けて、金属蒸着用フィルムとして用いる場合、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの中心線平均粗さ(Ra)は、取り扱い性、滑り性、ブロッキング防止性の観点から、 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.02\sim 0.2\mu\text{m}$ である。中心線平均粗さ(Ra)が $0.02\mu\text{m}$ 未満であると、フィルムの滑り性が悪化し、ハンドリング性が低下する場合があります、中心線平均粗さ(Ra)が $0.2\mu\text{m}$ を越えると、被覆層、金属蒸着層を順次形成した金属蒸着フィルムとした際にアルミ膜にピンホールなどが生じ、ガスバリア性が悪化する場合があります。

また、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に被覆層を設けて、金属蒸着用フィルムとして用いる場合、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの表面光沢は、蒸着後の金属光沢の麗美性のため、 135% 以上が好ましく、より好ましくは 138% 以上である。

また、本発明において被覆層を設ける手法としては、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアードクターコーターあるいはこれら以外の塗布装置を用いてポリプロピレンフィルム製造工程外で被覆液を塗布する方法が好ましい。さらに好ましくは、フィルム製造工程内で塗布する方法として、ポリプロピレン未延伸フィルムに被覆液を塗布し、逐次二軸延伸する方法、一軸延伸されたポリプロピレンフィルムに塗布し、更に先の一軸延伸方向と直角の方

向に延伸する方法などがある。このうち一軸延伸されたポリプロピレンフィルムに塗布し、更に先の一軸延伸方向と直角の方向に延伸する方法が被覆層の厚みを均一にし、かつ生産性が向上することから最も好ましい。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを金属蒸着用フィルムとして使用する場合には、基層のポリプロピレンには脂肪酸アミドなどの有機滑剤は添加しない方が被覆層および金属蒸着層の接着性のために好適である。しかし、滑り性を付与し、作業性や巻き取り性を向上させるために、有機架橋性粒子や無機粒子を少量添加することは許容される。基層のポリプロピレンに少量添加される有機架橋性粒子としては、架橋シリコン粒子、架橋ポリメチルメタクリレート粒子、架橋ポリスチレン粒子などが挙げられ、無機粒子にはゼオライトや炭酸カルシウム、酸化ケイ素、珪酸アルミニウムなどを例示することができる。これら粒子の平均粒径は、本発明のフィルムの透明性を大きく悪化させずに滑り性を付与できるので、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、上記構成の金属蒸着フィルムとして用いる場合を除き、フィルムの帯電による静電気障害防止のため帯電防止剤が好ましく添加される。本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに含有される帯電防止剤は特に限定されないが、例えば、ベタイン誘導体のエチレンオキサイド付加物、第4級アミン系化合物、アルキルジエタノールアミン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ステアリン酸グリセリドなど、もしくはこれらの混合物を挙げることができる。

また、上記構成の金属蒸着フィルムとして用いる場合を除き、上記帯電防止剤と併用して滑剤を添加することが好ましい。これは、JIS用語で表現される熱可塑性樹脂の加熱成形時の流動性、離型性をよくするために添加されるもので、加工機械とフィルム表面、またはフィルム同士の間の摩擦力を調節するために添加される。

滑剤は特に限定されないが、例えば、ステアリン酸アミド、エルシン酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミドなどのアミド系化合物など、もしくはこれらの混合物が挙げられる。

帯電防止剤の添加量は、用いるポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.

3重量部以上添加されていることが好ましく、より好ましくは0.4～1.5重量部の範囲である。また帯電防止剤と滑剤の合計添加量は0.5～2.0重量部が帯電防止性と滑り性の点でより好ましい。

また、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには滑り性付与のため無機粒子および／または架橋有機粒子が好ましく添加混合される。

本発明で、無機粒子とは金属化合物の無機粒子であり、特に限定されないが、例えば、ゼオライト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、シリカ、珪酸アルミニウム、カオリン、カオリナイト、タルク、クレイ、珪藻土、モンモリロナイト、酸化チタンなどの粒子、もしくはこれらの混合物を挙げることができる。

また、本発明で、架橋有機粒子は架橋剤を用いて高分子化合物を架橋した粒子である。本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに添加される架橋有機粒子は、特に限定されないが、例えば、ポリメトキシシラン系化合物の架橋粒子、ポリスチレン系化合物の架橋粒子、アクリル系化合物の架橋粒子、ポリウレタン系化合物の架橋粒子、ポリエステル系化合物の架橋粒子、フッ素系化合物の架橋粒子、もしくはこれらの混合物を挙げることができる。

また、無機粒子および架橋有機粒子の平均粒径は0.5～6 μm の範囲が好ましい。平均粒径が0.5 μm 未満では滑り性が悪くなることがあり、6 μm を越えると粒子の脱落やフィルム同士を擦った時にフィルム表面に傷がつきやすくなることがある。

無機粒子および／または架橋有機粒子の添加量は、0.02重量%～0.5重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.05重量%～0.2重量%の範囲とすることが、耐ブロッキング防止性、滑り性および透明性の点で好ましい。

また、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムには、必要に応じて上記以外の造核剤、熱安定剤、酸化防止剤などを添加せしめてもよい。

例えば造核剤としては、ソルビトール系、有機リン酸エステル金属塩系、有機カルボン酸金属塩系、ロジン系造核剤などを0.5重量%以下、熱安定剤としては2,6-ジ-第3-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)などを0.5重

量%以下、酸化防止剤としてはテトラキスー（メチレンー（3，5－ジ－第3－ブチル－4－ハイドロオキシ－ハイドロシンナメート））ブタン（I r g a n o x 1010）などを0.5重量%以下の範囲で添加してもよい。

次に、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面には上記した以外の目的においても、添加剤ブリードアウト・飛散抑制、蒸着膜易接着、易印刷性、ヒートシール性付与、プリントラミネート性付与、光沢付与、ヘイズ低減（透明性付与）、離型性付与、滑り性付与などの種々の目的に応じて、公知のポリオレフィン樹脂を積層することが好ましい。

この際の積層厚みは、0.25 μ m以上であり、かつフィルムの全厚みの1/2以下であることが好ましい。積層厚みが0.25 μ m未満であると、膜切れなどにより均一な積層が困難となり、全厚みの1/2を越えると、機械特性に及ぼす表層の影響が大きくなり、ヤング率の低下を引き起こし、フィルムの抗張力性もまた低下する。また、この際積層される表層樹脂は必ずしも本発明の範囲を満たす必要はなく、積層方法は共押出、インライン・オフライン押出ラミネート、インライン・オフラインコーティングなどが挙げられるがこれらのうちいずれかに限定されるわけではなく、随時最良の方法を選択すれば良い。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの少なくとも片方のフィルム表面にコロナ放電処理を施し、フィルム表面の濡れ張力を35 mN/m以上とすることは、印刷性、接着性、帯電防止性および滑剤のブリードアウト性を向上させるため好ましく用いることができる。コロナ放電処理時の雰囲気ガスとしては、空気、酸素、窒素、炭酸ガス、あるいは窒素/炭酸ガスの混合系などが好ましく、経済性の観点からは空気中でコロナ放電処理することが特に好ましい。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの25℃での長手方向のヤング率（Y（MD））は2.5 GPa以上であることが好ましい。25℃での長手方向のヤング率（Y（MD））が上記範囲2.5 GPa未満であると長手方向に比較して幅方向の剛性が高くなり、剛性がアンバランスとなるため、フィルムの腰が不十分となる場合があり、フィルムの抗張力性が不足する場合がある。25℃での長手方向のヤング率（Y（MD））は、熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦延伸条件（温度、倍率など）、用いる

ポリプロピレンの結晶性（メソペンタッド分率（mmmm）、アイソタクチックインデックス（II）などに対応）、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件・原料を選定すればよい。より好ましくは2.7 GPa以上、さらに好ましくは3.0 GPa以上、最も好ましくは3.2 GPa以上である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの80℃での長手方向のヤング率（Y（MD））は、0.4 GPa以上であることが好ましい。80℃での長手方向のヤング率（Y（MD））が0.4 GPa未満であると、フィルム加工時に抗張力性が不十分となることがある。80℃での長手方向のヤング率（Y（MD））は、熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦延伸条件（温度、倍率など）、用いるポリプロピレンの結晶性（メソペンタッド分率（mmmm）、アイソタクチックインデックス（II）などに対応）、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件・原料を選定すればよい。80℃での長手方向のヤング率（Y（MD））は、より好ましくは0.5 GPa以上、さらに好ましくは0.6 GPa以上である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、長手方向のヤング率（Y（MD））と幅方向のヤング率（Y（TD））により表されるm値

$$m = Y(\text{MD}) / (Y(\text{MD}) + Y(\text{TD}))$$

が25℃において0.4～0.7の範囲にあることが好ましい。ここで、m値は長手方向と幅方向のヤング率の和に占める長手方向のヤング率の比率である。したがって、m値<0.5のフィルムは長手方向に比較して幅方向の剛性が高く、m値=0.5のフィルムは長手方向と幅方向の剛性が実質的にバランスしており、m値>0.5のフィルムは幅方向に比較して長手方向の剛性が高い。m値が0.4～0.7であることにより、剛性がバランスした非常に腰の強いフィルムとすることができる。25℃でのm値が0.4未満であると、幅方向に比較して長手方向の剛性が劣り、剛性がアンバランスになるため、フィルム加工時の抗張力性が不十分であったり、フィルムの腰が不十分となる場合があるので好ましくない。m値が0.7を超えると、長手方向に比較して幅方向の剛性が著しく低下してフ

ィルムの腰が不十分となる場合があるので好ましくない。

25℃におけるm値は、製膜条件（熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦・横延伸温度、倍率、縦・横延伸後のフィルムの弛緩など）、用いるポリプロピレンの結晶性（メソペンタッド分率（mmmm）、アイソタクチックインデックス（II）に対応）、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件・原料を選定すればよい。25℃におけるm値は、より好ましくは0.42～0.68、さらに好ましくは0.44～0.65、最も好ましくは0.46～0.62の範囲のものである。また、80℃においても同様にm値が0.4～0.7を満たすことが好ましい。

また、本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの25℃での長手方向のF2値は、40MPa以上であることが望ましい。ここで、長手方向のF2値とは、長手方向：15cm、幅方向：1cmのサイズで切り出した試料を、原長50mm、引張り速度300mm/分で伸張した際の伸度2%の時に試料にかかる応力である。25℃での長手方向のF2値が40MPa未満であると、長手方向に比較して幅方向の剛性が高くなり、剛性がアンバランスとなるため、フィルムの腰が不十分となる場合があり、フィルムの抗張力性が不足する場合がある。F2値は、より好ましくは25℃での長手方向の45MPa以上である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの25℃での長手方向のF5値は、50MPa以上であることが好ましい。ここで、長手方向のF5値とは、長手方向：15cm、幅方向：1cmのサイズで切り出した試料を、原長50mm、引張り速度300mm/分で伸張した際の伸度5%の時に試料にかかる応力である。25℃での長手方向のF5値が50MPa未満であると、長手方向に比較して幅方向の剛性が高くなり、剛性がアンバランスとなるため、フィルムの腰が不十分となる場合があり、フィルムの抗張力性が不足する場合がある。25℃での長手方向のF5値は、より好ましくは55MPa以上である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの120℃での長手方向の熱収縮率（S（MD））は、5%以下であることが好ましい。120℃での長手方向の熱収縮率が5%を越えると、印刷、ラミネート、コーティング、蒸着

などの加工時に温度を付加した際のフィルムの収縮が大きくなり、膜抜けやピッチずれ、シワ入りなどの工程不良を誘起することがある。120℃での長手方向の熱収縮率は熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦延伸条件（延伸温度、倍率、縦延伸後のフィルムの弛緩など）、用いるポリプロピレンの結晶性（メソペンタッド分率（mmmm）、アイソタクチックインデックス（II）などに対応）、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な縦延伸条件・原料を選定すればよい。より好ましくは、120℃での長手方向の熱収縮率は4%以下である。

本発明の第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの120℃での長手方向の熱収縮率（S（MD））と幅方向の熱収縮率の和は、8%以下であることが好ましい。熱収縮率の和が8%を越えると、印刷、ラミネート、コーティング、蒸着などの加工時に温度を付加した際のフィルムの収縮が大きくなり、膜抜けやピッチずれ、し第5の形態のクインデックス（II）などに対応）、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件・原料を選定すればよい。より好ましくは、120℃での長手方向の熱収縮率（S（MD））と幅方向の熱収縮率の和は6%以下である。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、25℃での長手方向のヤング率（Y（MD））と120℃での長手方向の熱収縮率（S（MD））で表される次式を満たすことが好ましい。

$$Y(MD) \geq S(MD) - 1$$

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、上記式を満たすことによりフィルム加工時に、抗張力性が高く、かつハンドリング性に優れたフィルムとすることができる。本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが上記式を満たさないと、フィルム加工時に抗張力性が不十分となったり、フィルムの収縮起因の工程不良を誘起することがある。上記式を満足させるためには、製膜条件（熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦・横延伸温度、倍率、縦・横延伸後のフィルムの弛緩など）、用いるポリプロピレンの結晶性（メソペン

タッド分率 (mmmm)、アイソタクチックインデックス (II) などに対応)、延伸時に可塑化効果を具備させうる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件・原料を選定すればよい。より好ましくは、下記式を満たすものである。

$$Y(MD) \geq S(MD) - 0.7$$

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの水蒸気透過率は $1.5 \text{ g/m}^2/\text{d}/0.1 \text{ mm}$ 以下であることが好ましい。水蒸気透過率が $1.5 \text{ g/m}^2/\text{d}/0.1 \text{ mm}$ を越えると、例えば本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを内容物を外気と遮断する包装体として用いた際の防湿性に劣る場合がある。水蒸気透過率は、製膜条件（熔融状態から冷却固化して未延伸シートを得る際の冷却ドラム温度、縦・横延伸温度、倍率など）、用いるポリプロピレンの結晶性（メソペンタッド分率 (mmmm)、アイソタクチックインデックス (II) などに対応)、延伸時に可塑化効果を具備させうる添加剤の混合量などにより制御することができ、本発明の特性を損なわない範囲で適宜最適な製膜条件、原料を選定すればよい。より好ましくは、 $1.2 \text{ g/m}^2/\text{d}/0.1 \text{ mm}$ 以下である。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムの製造には、公知の方法が使用できる。例えば、下記式

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.82$$

を満たすポリプロピレンを含むポリプロピレン、または下記式

$$\log(MS) > -0.61 \log(MFR) + 0.52$$

を満たすポリプロピレン、またはトルートン比が 30 以上のポリプロピレンを含むポリプロピレン、またはトルートン比が 16 以上のポリプロピレンに、極性基を実質的に含まない石油樹脂および/または極性基を実質的に含まないテルペン樹脂の 1 種以上を混合した樹脂を押出機に供給して熔融させ、濾過フィルターを経た後、スリット状口金から押し出し、冷却用ドラムに巻き付けてシート状に冷却固化せしめ未延伸フィルムとする。冷却用ドラムの温度は $20 \sim 100^\circ\text{C}$ とし、フィルムを適度に結晶化させることが二軸延伸後のフィルムの縦フィブリルを大きく、多くする上で好ましい。

次に、得られた未延伸フィルムを、公知の縦・横逐次二軸延伸法を用いて二軸

延伸する。長手方向に高度に強力化された二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製造する重要なポイントとして、縦方向（＝長手方向）の延伸倍率が挙げられる。通常の縦－横逐次二軸延伸ポリプロピレンフィルムを製膜する際の縦方向の実効延伸倍率は、4.5～5.5倍の範囲であり、6倍を越えると安定な製膜が困難になり、横延伸でフィルムが破れてしまうのに対して、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムでは、縦方向の実効延伸倍率を6倍以上とすることが好ましい。縦方向の実効延伸倍率が6倍未満であると、十分な縦フィブリルが得られず、フィルムの長手方向の剛性が不足する場合があります、薄膜化を行った際のフィルムの腰が不十分となることがある。縦方向の実効延伸倍率は、より好ましくは7倍以上、さらに好ましくは8倍以上である。この際、縦延伸を少なくとも2段階以上に分けて行うことは、長手方向の強力化、縦フィブリルの導入の観点から好ましいことがある。縦延伸温度は、安定製膜性と長手方向の強力化などの観点から適宜最適な温度条件を選定すればよく、120～150℃であることが好ましい。また、縦延伸後の冷却過程において、フィルムの厚みムラが悪化しない程度に縦方向に弛緩を与えることは、長手方向の寸法安定性の観点から好ましい。

幅方向の実効延伸倍率は、10倍以下であることが好ましい。幅方向の実効延伸倍率が10倍を越えると、得られるフィルムの長手方向の剛性が不足したり、縦フィブリルが少なくなったり、製膜が不安定になる場合がある。横延伸温度は、安定製膜、厚みムラ、長手方向の強力化、縦フィブリルの導入などの観点から適宜最適な温度条件を選定すればよく、150～180℃であることが好ましい。

幅方向に延伸したのち、さらに幅方向に1%以上の弛緩を与えつつ150～180℃で熱固定し、冷却して巻き取ることで、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが得られる。

また、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを金属蒸着用フィルムとする際の製造方法の一例について説明するが、本発明は下記製造方法により限定されるものではない。

例えば、下記式

$$\log(\text{MS}) > -0.61 \log(\text{MFR}) + 0.82$$

を満たすポリプロピレンを含むポリプロピレン、または下記式

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.52$$

を満たすポリプロピレン、またはトルートン比が30以上のポリプロピレンを含むポリプロピレン、またはトルートン比が16以上のポリプロピレンに、極性基を実質的に含まない石油樹脂および／または極性基を実質的に含まないテルペン樹脂の1種以上を混合した樹脂および／または第3の層の樹脂を準備し、これらを別々の押出機に供給して200～290℃の温度で熔融させ、濾過フィルターを経た後、短管あるいは口金内で合流せしめ、目的とするそれぞれの積層厚みでスリット状口金から押し出し、冷却用ドラムに巻き付けてシート状に冷却固化せしめ未延伸積層フィルムとする。冷却用ドラムの温度は20～90℃とし、フィルムを適度に結晶化させることが二軸延伸のフィルムの縦フィブリルを大きく、多くする上で好ましい。

この未延伸積層フィルムを120～150℃の温度に加熱し、長手方向に6倍以上に延伸し、次いでテンター式延伸機に導入し150～180℃で幅方向に10倍以下に延伸した後、150～180℃で弛緩熱処理し、冷却する。さらに、必要に応じ、基層の金属蒸着層を設ける面および／または反対側の第3の面に、空気あるいは窒素あるいは炭酸ガスと窒素の混合雰囲気中で、コロナ放電処理する。この際、第3層としてヒートシール層を積層した場合には、高い接着強度を得るためには、コロナ放電処理はしない方が好ましい。次いで、該フィルムを巻き取り、金属蒸着用二軸延伸ポリプロピレンフィルムとする。

また、さらにガスバリア性を高めたフィルムとする場合には、上記未延伸積層フィルムを120～150℃の温度に加熱し、長手方向に6倍以上に延伸した後、冷却し、一軸延伸されたフィルム基層上に前述の被覆層塗剤をコート（必要により基層表面をコロナ放電処理を行い）し、次いでテンター式延伸機に導入し150～180℃で幅方向に10倍以下に延伸した後、150～180℃で弛緩熱処理し冷却する。さらに、必要に応じ基層の被覆層を設けた面および／または反対側の第3層の面に、空気あるいは窒素あるいは炭酸ガスと窒素の混合雰囲気中で、コロナ放電処理する。この際、第3層としてヒートシール層を積層した場合には、高い接着強度を得るためには、コロナ放電処理はしない方が好ましい。次いで、該フィルムを巻き取り、金属蒸着用二軸延伸ポリプロピレンフィルムとする。

本発明において得られた金属蒸着用二軸延伸ポリプロピレンフィルムを40～60℃でエージングを行うことが、被覆層の反応が促進することにより、基層との接着強度が向上し、また金属蒸着層との接着強度も向上して、ガスバリア性能が向上するため好ましい。エージングを行う時間は、12時間以上が耐薬品性向上の効果の点から好ましく、さらに好ましくは24時間以上である。

次に、金属蒸着は、金属の真空蒸着によって行い、蒸発源から金属を蒸着させ、本発明において得られた金属蒸着用二軸延伸ポリプロピレンフィルムの被覆層面上に蒸着層を形成する。

この蒸発源としては抵抗加熱方式のボート形式や、輻射あるいは高周波加熱によるルツボ形式や、電子ビーム加熱による方式などがあるが、特に限定されない。

この蒸着に用いる金属としては、Al, Zn, Mg, Sn, Siなどの金属が好ましいが、Ti, In, Cr, Ni, Cu, Pb, Feなども使用できる。これらの金属はその純度が99%以上、望ましくは99.5%以上の粒状、ロッド状、タブレット状、ワイヤー状あるいはルツボの形状に加工したものが好ましい。

また、この蒸着金属の中で特に、金属蒸着層の耐久性、生産性、コスト面から、アルミニウムの蒸着層を少なくとも片面に設けることが好ましい。このときアルミニウムと同時あるいは逐次に、例えばニッケル、銅、金、銀、クロム、亜鉛などの他の金属成分も蒸着することができる。

金属蒸着層の厚さは10nm以上であることが高度なガスバリア性能を発現するために好ましい。さらに好ましくは20nm以上である。蒸着層の上限は特に設けないが、経済性、生産性の点から50nm未満がより好ましい。

金属蒸着層の光沢度は、600%以上が好ましく、700%以上がさらに好ましい。

また、金属酸化物の蒸着層を付設して、ガスバリア性に優れた透明ガスバリアフィルムとして、透明包装用フィルムなどに好適に用いられる。ここで、金属酸化物の蒸着膜とは、不完全酸化アルミニウム、不完全酸化珪素などの金属酸化物の被膜であり、特に不完全酸化アルミニウムが蒸着層の耐久性、生産性、コスト面から好ましい。これらの蒸着方法は公知の方法で行うことができ、例えば、不完全酸化アルミニウム膜の場合は、真空度 10^{-4} Torr以下の高度の真空装

置内でフィルムを走行させ、アルミニウム金属を加熱溶融して蒸発させ、蒸発箇所少量の酸素ガスを供給し、アルミニウムを酸化させながらフィルム表面に凝集堆積させ、蒸着層を付設する。金属酸化物の蒸着層の厚さは10～50nmの範囲が好ましく、さらに好ましくは10～30nmの範囲である。金属酸化物の蒸着層の不完全度は、蒸着した後に酸化が進み金属酸化物蒸着フィルムの光線透過率が変化し、光線透過率は好ましくは70～90%の範囲である。光線透過率が70%未満では包装袋とした場合に、内容物が透視しにくいので好ましくない。また光線透過率が90%を超える場合は、包装袋とした場合にガスバリア性能が不足しやすくなるので好ましくない。

本発明において得られた金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムの被覆層と金属蒸着層および金属酸化物蒸着膜との接着強度は、0.6N/cm以上が好ましく、0.8N/cm以上がさらに好ましい。接着強度が上記範囲未満であると、蒸着したフィルムをロール状に長尺に巻き取り、二次加工時に巻き出す際に蒸着層が剥ぎ取られ、ガスバリア性能が悪化する場合がある。

また、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、金属蒸着膜および金属酸化物蒸着を付設したフィルムのガスバリア性能は、水蒸気透過率が4g/m²/d以下、好ましくは1g/m²/d以下であり、酸素透過率が200ml/m²/d/MPa以下、好ましくは100ml/m²/d/MPaであることが食品包装袋として用いた場合に好ましい。

本発明の第1の形態、第2の形態、第3の形態、第4の形態、および第5の形態の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、従来の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに比較して寸法安定性・防湿性などの重要特性を悪化させることなく、長手方向の剛性が高められており、これによりフィルムのハンドリング性に優れるだけでなく、印刷、ラミネート、コーティング、蒸着、製袋などのフィルム加工時に、加工張力に対する優れた抗張力性を示し、膜割れや印刷ピッチずれなどのベースフィルム起因のトラブルを解消することができる。また、従来のポリプロピレンに比較して同じ厚みでも長手方向の剛性が高く、抗張力性に優れることから、従来の二軸延伸ポリプロピレンフィルムより薄くしても加工特性を保持することができる。以上のことから、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは包装用、

工業用などに好ましく用いることができる。

(特性値の測定法)

本発明で用いられている用語および測定法を以下にまとめて説明する。

(1) 熔融張力 (MS)

J I S K 7 2 1 0 に従って MS を測定した。東洋精機製メルトテンションテスターを用いて、ポリプロピレンを 230℃ に加熱し、熔融ポリプロピレンを押し出す速度 15 mm/分 で吐出し、ストランドとし、このストランドを 6.5 m/分 の速度で引き取る際の張力を測定し、熔融張力 (MS) とした。

(2) メルトフローレイト (MFR)

J I S K 6 7 5 8 に示されるポリプロピレン試験方法 (230℃、2.16 kgf) に従って測定した。

(3) トルーション比

流入圧力損失法を用いて Cogswell の理論 [Polymer Engineering Science、12、6.4 (1972)] から以下の条件で測定を行った。

装置：ツインキャピラリ・レオメータ RH-2200 型 (Rosand 社製)

温度：230℃

毛管サイズ：ダイ / 1.0 mm ϕ \times 16 mm

オリフィス / 1.0 mm ϕ \times 0.25 mm

剪断速度：10 s⁻¹ 付近 ~ 1800 s⁻¹ 付近

伸張ひずみ速度：2 s⁻¹ 付近 ~ 180 s⁻¹

各試料は 230℃ で装置にセット・充填し、3 分間保持した。さらに再充填し、3 分間保持した後、測定を開始した。

Cogswell の理論によると、流入の際に毛管入り口で生じる圧力損失 (ΔP_{in}) は、剪断粘度と伸張粘度を用いて次式のように表せる。

$$\Delta P_{in} = \frac{4\sqrt{2}}{3(n+1)} \gamma_s (\eta_s \eta_E)^{1/2}$$

ここで、 η_E : 伸張粘度、 η_s : 剪断粘度、 γ_s : 剪断速度である。また、 n はべき

法則 ($\sigma_s = k \gamma_s^n$ 、 σ_s : 剪断応力) における流れ指数である。

ツインキャピラリー・レオメータでは、長さの異なる2つの毛管で同時測定することにより、ある剪断速度での剪断粘度、 ΔP_{ent} を同時に求めることができるので、伸張粘度 η_E は次式より求めることができる。

$$\eta_E = \frac{9(n+1)^2}{32\eta_s} \left(\frac{\Delta P_{ent}}{\gamma_s} \right)^2$$

$$\varepsilon = \frac{4\eta_s \gamma_s^2}{3(n+1)\Delta P_{ent}}$$

ここで、 ε : 伸張応力である。得られた伸張粘度－伸張ひずみ速度曲線、剪断粘度－剪断速度曲線をそれぞれ指数関数として近似し、これらの関数を用いて、ひずみ速度 60 s^{-1} での $\eta_E(60)$ 、 $\eta_s(60)$ を求めた。これより、次式によりひずみ速度 60 s^{-1} でのトルートン比 (同じひずみ速度での η_E と η_s の比) を算出した。

$$\text{トルートン比} = \frac{\eta_E(60)}{\eta_s(60)}$$

(4) メソペンタッド分率 (mmmm)

ポリプロピレンをo-ジクロロベンゼン-D6に溶解させ、JEOL製JNM-GX270装置を用い、共鳴周波数67.93MHzで ^{13}C -NMRを測定した。得られたスペクトルの帰属、およびメソペンタッド分率の計算については、T. Hayashiらが行った方法(Polymer, 29, 138~143 (1988))に基づき、メチル基由来のスペクトルについて、mmmmピークを21.855ppmとして各ピークの帰属を行い、ピーク面積を求めてメチル基由来全ピーク面積に対する比率を百分率で表示した。詳細な測定条件は以下のとおりである。

測定濃度: 15~20wt%

測定溶媒: o-ジクロロベンゼン(90wt%) / ベンゼン-D6(10wt%)

測定温度: 120~130℃

共鳴周波数: 67.93MHz

パルス幅: 10μ秒(45°パルス)

パルス繰り返し時間：7.091秒

データ点：32K

積算回数：8168

測定モード：ノイズデカップリング

(5) ヤング率、F2値、F5値

25℃でのヤング率、F2値、F5値は、(株)オリエンテック社製フィルム強伸度測定装置(AMF/RTA-100)を用いて、65%RHにて測定した。サンプルを測定方向：15cm、測定方向と直角の方向：1cmのサイズに切り出し、原長50mm、引張り速度300mm/分で伸張して、ヤング率は、JIS-Z1702に規定された方法に従い測定した。また、F2値、F5値は、それぞれ伸度2%、5%に対する試料にかかる応力を測定した。また、80℃などの高温で測定を行う際は、ゴンドー科学(株)社製高低温度恒温槽を装着し、上記と同様の条件にて測定した。

(6) フィブリル構造観察

原子間力顕微鏡(AFM)を用いて以下の条件で、画像の縦方向とサンプルの長手方向が一致するようにサンプルを設置して測定を行った。なお、測定に当たっては画像がぼやけないようにゲイン、振幅などの各条件を適宜調節し、それでも画像がぼやけるとときにはカンチレバーを適宜交換した。フィルムの場所を変えて1μm(または5μmまたは10μm)角の視野で測定を5回行い、得られた画像全てに、幅40nm以上の縦フィブリルが10μm角の画像において幅方向に平行な2辺を通過したものをA、5μm角の画像において幅方向に平行な2辺を通過したものをB、1μm角の画像において幅方向に平行な2辺を通過したものをC、幅40nm以上の縦フィブリルが観察されなかったものをXとして評価した。また、各画像で観察された幅40nm以上の縦フィブリルの数、幅を計測し、それらの平均値をそのサンプルの縦フィブリルの数、幅とした。なお、測定はフィルムの両面について行うのが好ましいが、いずれか片面だけについて行っても良い。

装置 : NanoScope III AFM (Digital Instruments 社製)

カンチレバー：シリコン単結晶

走査モード：タッピングモード

走査範囲：1 μm \times 1 μm 、5 μm \times 5 μm 、10 μm \times 10 μm

走査速度：0.3 Hz

(7) アイソタクチックインデックス (I I)

ポリプロピレンを60℃以下の温度のn-ヘプタンで2時間抽出し、ポリプロピレン中の添加物を除去する。その後130℃で2時間真空乾燥する。これから重量W (mg) の試料を取り、ソックスレー抽出器に入れ沸騰n-ヘプタンで12時間抽出する。次に、この試料を取り出し、アセトンで十分洗浄した後、130℃で6時間真空乾燥し、その後常温まで冷却し、重量W' (mg) を測定し、次式で求めた。

$$I I = (W' / W) \times 100 (\%)$$

(8) 固有粘度 ($[\eta]$)

135℃のテトラリン中に溶解したポリプロピレンについて、三井東圧化学(株)製のオストワルド粘度計を用いて測定した。

(9) ガラス転移温度 (T_g)

Seiko Instruments社製熱分析装置RDC220型に、サンプル重量5mgとしてアルミニウムパンに封入して装填し、20℃/分の速度で昇温し、得られた熱量曲線から同社製熱分析システムSSC5200の内蔵プログラムを用い、ガラス転移の開始点をガラス転移温度 (T_g) とした。

(10) 臭素価

JIS K-2543-1979に準じて測定した。試料油100g中の不飽和成分に付加される臭素のg数で表される。

(11) 熱収縮率

測定方向を長手方向および幅方向として、フィルムから試長260mm、幅10mmにサンプリングし、原寸 (L₀) として200mmの位置にマークを入れる。このサンプルの下端に3gの荷重をかけ、120℃の熱風循環オープン中で15分間熱処理した後室温中に取り出し、サンプルにマークした長さ (L₁) を測定する。この際、熱収縮率は次式により求められる。各方向 (長さ方向、幅方向) に

ついて上記操作を行い、長さ方向と幅方向の熱収縮率の和を求めた。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = 100 \times (L_0 - L_1) / L_0$$

(12) 中心線平均表面粗さ (R_a)

JIS B0601に従って、触針式表面粗さ計を用いて測定した。なお、小坂研究所(株)製、高精度薄膜段差測定器(型式:ET-30HK)を使用し、触針径円錐型 $0.5\mu\text{mR}$ 、荷重 16mg 、カットオフは 0.08mm とした。

この時、中心線平均表面粗さ(R_a)は、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取部分の中心線を X 軸、縦方向を Y 軸とし、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表した時、次の式によって求められる値を μm で表したものをいう。

$$R_a = \frac{1}{L} \int |f(x)| dx$$

(13) 被覆層厚み、金属蒸着層および金属酸化物状着層の厚み

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、フィルム断面構成観察を行い、積層厚みおよび厚み構成を測定した。

(14) フィルムの表面光沢度

JIS Z8741法に基づき、スガ試験機製デジタル変角光沢度計UGV-5Dを用い、 60° 鏡面光沢度として求めた。

(15) 金属蒸着フィルムの表面光沢

金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを連続式真空蒸着装置に装填し、電子ビーム加熱方式の蒸発源からアルミニウムを蒸発させ、フィルムを連続的に走行させながら、Macbeth社製光学濃度計(TR927)を用いて測定した光学濃度($-\log(\text{光線透過率})$)が $1.9 \sim 2.1$ の範囲でアルミニウムを蒸着した。この金属蒸着フィルムの金属蒸着面をJIS Z8741に基づき測定し、表面光沢を求めた。

(16) 接着強度

金属蒸着された二軸延伸ポリプロピレンフィルムの表層と被覆層との接着強度は、被覆層面に、 $20\mu\text{m}$ 厚の二軸配向ポリプロピレンフィルム(東レ製S645)をポリウレタン系接着剤を用いて貼り合わせ、 40°C で48時間放置後、1

5mm幅で東洋ボードウィン製テンシロンを用い、剥離速度10cm/分で90°剥離により測定した。また、金属蒸着層および金属酸化物蒸着層と金属蒸着用ポリプロピレンフィルムとの接着強度は、金属蒸着層および金属酸化物蒸着層面に、上記と同じく20μm厚の二軸配向ポリプロピレンフィルム（東レ製S645）をポリウレタン系接着剤を用いて貼り合わせて上記と同じ方法で測定した。

(17) 酸素透過率

金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムの金属蒸着を行った面に、ポリプロピレン製の粘着フィルム（3M社製、Scotchmark、40μm厚み）を貼り合わせ、MOCON/Modern Controls社製の酸素透過率測定装置Oxtran2/20を用いて、温度23℃、湿度0%RHの条件で測定した。

(18) 水蒸気透過率

二軸延伸ポリプロピレンフィルム単体については、MOCON/Modern Controls社製の水蒸気透過率測定装置PERMATRAN-W3/30を用いて、温度40℃、湿度90%RHの条件で測定した。金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムについては、金属蒸着を行った面に、ポリプロピレン製の粘着フィルム（3M社製、Scotchmark、40μm厚み）を貼り合わせ、上記条件で測定した。

(19) 実効延伸倍率

スリット状口金から押し出し、金属ドラムに巻き付けてシート上に冷却固化せしめた未延伸フィルムに、長さ1cm四方の升目をそれぞれの辺がフィルムの長手方向、幅方向に平行になるように刻印した後、延伸・巻き取りを行い、得られたフィルムの升目の長さ（cm）を測定し、これを長手方向・横方向の実効延伸倍率とした。

(20) 二次加工性

長さ1000m、厚さ15μmの本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルム、もしくは金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、厚さ20μmの未延伸ポリプロピレンフィルムを（金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムの場合は金属蒸着を行った面の反対の面に）ラミネートして食品包装用フィルムとした。該フィ

フィルムを未延伸ポリプロピレンフィルム層が内側になるようにして、(株)フジキカイ製の縦型ピロー包装機(FUJIFW-77)を用いて、フィルムを筒状に挿入し、製袋した。

その際、フィルムにシワや伸びなどが入らず、製袋品の形状がよいものを○とし、フィルムの長手方向のヤング率が低かったり腰が低いために伸びたり、滑りが悪かったり、熱収縮率が大きいためにシワが入ったりして製袋品の形状が悪くなったものを×として評価した。

(実施例)

本発明を実施例に基づいて説明する。なお、所望の厚みのフィルムを得るためには、特に断りのない限り、押出機の回転数と冷却ドラムの周速を所定の値に調節した。

実施例 1

熔融張力(MS)が1.5cN、メルトフローレイト(MFR)が2.3g/10分、メソペンタッド分率(mmm)が92%、アイソタクチックインデックス(II)が96%である公知のポリプロピレンに、熔融張力(MS)が20cN、メルトフローレイト(MFR)が3g/10分、メソペンタッド分率(mmm)が97%、アイソタクチックインデックス(II)が96.5%であって、前記式(1)の熔融張力(MS)とメルトフローレイト(MFR)の関係を満たす長鎖分岐を有する高熔融張力ポリプロピレン(HMS-PP)を10重量%の比率で添加混合したポリプロピレン90重量%に、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させうる添加剤として、極性基を実質的に含まない石油樹脂である、Tg80℃、臭素価3cg/g、水添率99%のポリジシクロペンタジエンを10重量%添加混合した樹脂100重量部に、架橋有機粒子として平均粒径2μmのポリメタクリル酸系重合体の架橋粒子(架橋PMMA)を0.15重量部添加し、帯電防止剤としてグリセリン脂肪酸エステルとアルキルジェタノールアミン脂肪酸エステルを1:1の割合に混合して0.8重量部添加し、二軸押出機に供給して240℃でガット状に押出し、20℃の水槽に通して冷却してチップカッターで3mm長にカットした後、100℃で2時間乾燥したチップを一軸押出機に供給して260℃で熔融させ、濾過フィルターを経た後にスリ

ット状口金から押出し、25℃の金属ドラムに巻き付けてシート状に成形した。

このシートを135℃に保たれたロールに通して予熱し、140℃に保ち周速差を設けたロール間に通し、長手方向に8倍延伸して直ちに室温に冷却する。引き続きこの延伸フィルムをテンターに導入して165℃で予熱し、160℃で幅方向に7倍に延伸し、次いで幅方向に6%の弛緩を与えつつ、160℃で熱固定した後、冷却して巻き取り、厚さ15 μm の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

得られたフィルムの原料組成とフィルム特性の評価結果をまとめて表1、2に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例2

実施例1において、長手方向の延伸倍率を10倍に上げた以外は同様の条件で作製した厚さ15 μm の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例2とした。

結果を表1、2に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例3

実施例1において、長鎖分岐を有するHMS-PPの混合比率を5重量%、ポリジクロペンタジエンの添加量を3重量%とし、長手方向に8倍、幅方向に8倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ15 μm の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例3とした。

結果を表1、2に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例4

実施例3において、長鎖分岐を有するHMS-PPの混合比率を3重量%とした以外は同様の条件で作製した厚さ15 μm の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例4とした。

結果を表1、2に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例5

実施例 1 において、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤として、極性基を実質的に含まないテルペン樹脂である、 T_g 75℃、臭素価 4 c g / g、水添率 99% の β -ピネンを 5 重量% 混合し、長手方向に 9 倍、幅方向に 7 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 5 とした。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 6

熔融張力 (MS) が 20 c N、メルトフローレート (MFR) が 3 g / 10 分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 97%、アイソタクチックインデックス (I_I) が 96.5% であって、熔融張力 (MS) とメルトフローレート (MFR) が下記式

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.82$$

を満たす、長鎖分岐を有する HMS-PP 85 重量% に、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤として、極性基を実質的に含まないテルペン樹脂である、 T_g 75℃、臭素価 3 c g / g、水添率 99% の水添 β -ジペンテンを 15 重量% 混合した樹脂組成物 100 重量部に、架橋有機粒子として平均粒径 1 μ m のポリスチレン系重合体の架橋粒子 (架橋 PS) を 0.15 重量部添加し、帯電防止剤としてグリセリン脂肪酸エステルとアルキルジエタノールアミン脂肪酸エステルを 1 : 1 の割合に混合して 0.8 重量部添加し、二軸押出機に供給して 240℃ でガット状に押出し、20℃ の水槽に通して冷却してチップカッターで 3 mm 長にカットした後、100℃ で 2 時間乾燥したチップを一軸押出機に供給して 260℃ で熔融させ、濾過フィルターを経た後にスリット状口金から押出し、30℃ の金属ドラムに巻き付けてシート状に成形した。

このシートを 133℃ に保たれたロールに通して予熱し、138℃ に保ち周速差を設けたロール間に通し、長手方向に 8 倍延伸して直ちに室温に冷却した。引き続きこの延伸フィルムをテンターに導入して 163℃ で予熱し、160℃ で幅方向に 8 倍に延伸し、次いで幅方向に 8% の弛緩を与えつつ、160℃ で熱固定をした後、冷却して巻き取り、厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルム

を得た。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 7

熔融張力 (MS) が 1.5 cN、メルトフローレート (MFR) が 2.3 g/10 分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 92%、アイソタクチックインデックス (II) が 96% である、公知のポリプロピレンに、熔融張力 (MS) が 20 cN、メルトフローレート (MFR) が 3 g/10 分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 97%、アイソタクチックインデックス (II) が 96.5% であって、前記式 (1) の熔融張力 (MS) とメルトフローレート (MFR) の関係式を満たす、長鎖分岐を有する HMS-PP を 5 重量% の比率で添加混合したポリプロピレン 80 重量% に、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤として、極性基を実質的に含まないテルペン樹脂である、 T_g 75°C、臭素価 4 c g/g、水添率 99% の β -ピネンと T_g 75°C、臭素価 3 c g/g、水添率 99% の水添 β -ジペンテンレジンの混合物を 20 重量% 混合し、長手方向に 11 倍、幅方向に 6 倍延伸した以外は、実施例 6 と同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 8

実施例 3 において、HMS-PP として、熔融張力 (MS) が 15 cN、メルトフローレート (MFR) が 2.0 g/10 分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 96.5%、アイソタクチックインデックス (II) が 97% であって、前記式 (1) の熔融張力 (MS) とメルトフローレート (MFR) の関係式を満たす、長鎖分岐を有する HMS-PP を用いた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 8 とした。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 9

実施例 3 において、HMS-PP として、熔融張力 (MS) が 30 cN、メルトフローレート (MFR) が 2.1 g/10 分、メソペンタッド分率 (mm m) が 97%、アイソタクチックインデックス (II) が 97% であって、熔融張力 (MS) とメルトフローレート (MFR) が下記式

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.82$$

を満たす、長鎖分岐を有する HMS-PP を用いた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 9 とした。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 10

実施例 5 において、長鎖分岐を有する HMS-PP の混合比率を 20 重量%とし、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤として、極性基を実質的に含まない石油樹脂である、Tg 80°C、臭素価 3 cg/g、水添率 99% のポリジシクロペンタジエンを用いた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 10 とした。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 11

実施例 10 において、HMS-PP の混合比率を 30 重量%とした以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 11 とした。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 12

実施例 10 において、HMS-PP の混合比率を 50 重量%とした以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 12 とした。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 13

実施例 1 において、HMS-PP として、溶融張力 (MS) が 1 cN、メルトフローレート (MFR) が 10 g/10 分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 98%、アイソタクチックインデックス (II) が 98.5% である長鎖分岐を有する HMS-PP を用いた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 13 とした。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 14

実施例 1 において、溶融張力 (MS) が 1.1 cN、メルトフローレート (MFR) が 3 g/10 分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 97.5%、アイソタクチックインデックス (II) が 99% である公知のポリプロピレンに HMS-PP を 10 重量% 添加したポリプロピレンを用い、長手方向に 9 倍、幅方向に 9 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 14 とした。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 15

実施例 3 において、溶融張力 (MS) が 1.2 cN、メルトフローレート (MFR) が 2.7 g/分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 96%、アイソタクチックインデックス (II) が 98% である公知のポリプロピレンに HMS-PP を 5 重量% 添加したポリプロピレンを用いた以外は同様の条件で製膜した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 15 とした。

結果を表 1、2 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

表 1

	ポリプロピレン樹脂特性											石油樹脂 および テルペン樹脂	添加量 (重量%)	延伸 倍率 (長手方向 ×幅方向)	
	HMS-PP樹脂特性					MS (cN)	MFR (g/10分)	log(MS) +0.52	式(2) の 適否	メソヘン の 分率(%)					
	MS (cN)	MFR (g/10分)	log(MS) -0.81log(MFR) +0.82	式(1)の 適否	混合比率 (重量%)										
実施例1	20.0	3.0	1.30	0.53	○	10	3.0	2.3	0.48	0.30	○	92.5	水添ジシクロヘンタジ イ	10	8×7
" 2	20.0	3.0	1.30	0.53	○	10	3.0	2.3	0.48	0.30	○	92.5	水添ジシクロヘンタジ イ	10	10×6
" 3	20.0	3.0	1.30	0.53	○	5	2.7	2.2	0.43	0.31	○	92.3	水添ジシクロヘンタジ イ	3	8×8
" 4	20.0	3.0	1.30	0.53	○	3	2.4	2.3	0.38	0.30	○	92.2	水添ジシクロヘンタジ イ	3	8×8
" 5	20.0	3.0	1.30	0.53	○	10	3.0	2.3	0.48	0.30	○	92.5	水添β-ビネン	5	9×7
" 6	20.0	3.0	1.30	0.53	○	100	20.0	3.0	1.30	0.23	○	97.0	水添β-シペンテン	15	8×8
" 7	20.0	3.0	1.30	0.53	○	5	2.7	2.2	0.43	0.31	○	92.5	水添β-ビネン+ 水添β-シペンテン	20	11×6
" 8	15.0	2.0	1.18	0.64	○	5	2.6	2.2	0.41	0.31	○	92.2	水添ジシクロヘンタジ イ	3	8×8
" 9	30.0	2.1	1.48	0.62	○	5	3.4	2.2	0.53	0.31	○	92.3	水添ジシクロヘンタジ イ	3	8×8
" 10	20.0	3.0	1.30	0.53	○	20	3.3	2.4	0.52	0.29	○	93.0	水添ジシクロヘンタジ イ	5	9×7
" 11	20.0	3.0	1.30	0.53	○	30	3.6	2.4	0.56	0.29	○	93.5	水添ジシクロヘンタジ イ	5	9×7
" 12	20.0	3.0	1.30	0.53	○	50	3.5	2.5	0.54	0.28	○	94.5	水添ジシクロヘンタジ イ	5	9×7
" 13	1.0	10.0	0.00	0.21	×	10	2.0	3.0	0.30	0.23	○	92.6	水添ジシクロヘンタジ イ	10	8×7
" 14	20.0	3.0	1.30	0.53	○	10	2.7	3.0	0.43	0.23	○	97.5	水添ジシクロヘンタジ イ	10	9×9
" 15	20.0	3.0	1.30	0.53	○	5	2.8	2.7	0.45	0.26	○	96.1	水添ジシクロヘンタジ イ	3	8×8

表2

	25°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	25°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	25°Cでの m値 (-)	25°Cでの 長手方向 のF2値 (MPa)	25°Cでの 長手方向 のF5値 (MPa)	80°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	80°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	80°Cでの m値 (-)	120°Cでの 長手方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 幅方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 熱収縮率 の和 (%)	水蒸気 透過率 (g/m ² /d /0.1mm)	二次 加工性
実施例1	3.7	4.2	0.47	60	82	0.59	0.65	0.48	3.3	0.6	3.9	0.8	○
" 2	4.3	3.5	0.55	72	103	0.65	0.58	0.53	4.0	1.0	5.0	0.7	○
" 3	3.1	3.5	0.47	48	64	0.50	0.48	0.51	3.0	0.5	3.5	1.2	○
" 4	2.7	3.8	0.42	43	55	0.45	0.50	0.47	3.1	0.6	3.7	1.3	○
" 5	3.6	3.7	0.49	58	87	0.58	0.55	0.51	3.0	0.7	3.7	1.0	○
" 6	4.0	3.7	0.52	61	92	0.67	0.70	0.49	2.9	0.7	3.6	0.8	○
" 7	5.2	4.7	0.53	80	115	0.80	0.75	0.52	4.2	1.5	5.7	0.5	○
" 8	2.9	3.8	0.43	45	58	0.47	0.58	0.45	2.5	0.6	3.1	1.2	○
" 9	3.5	3.3	0.51	58	74	0.53	0.48	0.52	3.1	0.5	3.6	1.1	○
" 10	3.4	3.5	0.49	51	63	0.56	0.50	0.53	3.0	0.5	3.5	1.0	○
" 11	3.3	3.6	0.48	50	63	0.57	0.52	0.52	2.9	0.5	3.4	1.0	○
" 12	3.1	3.1	0.50	47	60	0.60	0.53	0.53	2.9	0.4	3.3	0.9	○
" 13	2.6	3.7	0.41	41	53	0.42	0.48	0.47	3.0	1.0	4.0	0.8	○
" 14	3.6	4.2	0.46	63	79	0.78	0.65	0.55	1.6	0.3	1.9	0.5	○
" 15	3.3	4.0	0.45	53	65	0.69	0.68	0.50	1.5	0.2	1.7	1.2	○

比較例 1

熔融張力 (MS) が 1.5 cN、メルトフローレート (MFR) が 2.3 g/10 分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 92%、アイソタクチックインデックス (II) が 96% であって、前記式 (2) の熔融張力 (MS) とメルトフローレート (MFR) の関係式を満たさない、公知のポリプロピレン単体 100 重量部に、架橋有機粒子として平均粒径 2 μ m のポリメタクリル酸系重合体の架橋粒子 (架橋 PMMA) を 0.15 重量部添加し、帯電防止剤としてグリセリン脂肪酸エステルとアルキルジエタノールアミン脂肪酸エステルを 1:1 の割合に混合して 0.8 重量部添加したものを一軸押出機に供給して 260℃ で熔融させ、濾過フィルターを経た後にスリット状口金から押出し、25℃ の金属ドラムに巻き付けてシート状に成形した。

このシートを 130℃ に保たれたロールに通して予熱し、135℃ に保ち周速差を設けたロール間に通し、長手方向に 5 倍延伸して直ちに室温に冷却する。引き続きこの延伸フィルムをテンターに導入して 165℃ で予熱し、160℃ で幅方向に 10 倍に延伸し、次いで幅方向に 7% の弛緩を与えつつ、160℃ で熱固定をした後、冷却して巻き取った厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

結果を表 3、4 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が低く、抗張力性が不十分であり、防湿性、二次加工性に劣っていた。

比較例 2

比較例 1 において、縦方向の延伸倍率を 7 倍に上げた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 2 とした。

結果を表 3、4 に示す。横延伸の際に破れが多発したため、満足なフィルムが得られなかった。

比較例 3

比較例 1 において、熔融張力 (MS) が 1.1 cN、メルトフローレート (MFR) が 3 g/10 分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 97.5%、アイソタクチックインデックス (II) が 99% である公知のポリプロピレン単体を用いた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィル

ムを比較例 3 とした。

結果を表 3、4 に示す。得られたフィルムは、熔融状態から冷却ドラムに巻き付ける際にエッジがまくれ上がるため、縦延伸でシートがしばしば切れた。また、横延伸の際にも破れが生じ、横延伸の際に破れが散発し、全体として製膜性が悪く、工業的に生産できないフィルムであった。

比較例 4

比較例 1 において、熔融張力 (MS) が 0.6 cN、メルトフローレイト (MFR) が 6 g/10 分、メソペンタッド分率 (mmmm) が 99.8%、アイソタクチックインデックス (II) が 99.5% である公知のポリプロピレン単体を用いた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 4 とした。

結果を表 3、4 に示す。横延伸の際に破れが多発したため、満足なフィルムが得られなかった。

比較例 5

比較例 1 において、ポリプロピレン単体 97 重量%に、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤として、極性基を実質的に含まない石油樹脂である、Tg 80℃、臭素価 3 c g/g、水添率 99% のポリジシクロペンタジエンを 3 重量%混合し、長手方向に 5 倍、幅方向に 9 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 5 とした。

結果を表 3、4 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が低く、抗張力性が不十分であり、二次加工性にも劣っていた。

比較例 6

比較例 5 において、長手方向に 7 倍、幅方向に 8 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 6 とした。

結果を表 3、4 に示す。横延伸の際に破れが散発し、十分な長さのフィルムを採取することができず、工業的に生産できないフィルムであった。

比較例 7

比較例 5 において、長手方向の延伸倍率をさらに 8 倍に上げた以外は同様の条

件で作製した厚さ $15\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 7 とした。

結果を表 3、4 に示す。横延伸の際に破れが多発したため、満足なフィルムが得られなかった。

比較例 8

比較例 5 において、ポリジシクロペンタジエンの添加量を 10 重量% とした以外は同様の条件で作製した厚さ $15\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 8 とした。

結果を表 3、4 に示す。得られたフィルムは、 80°C での長手方向のヤング率が低く、抗張力性が不十分であり、寸法安定性、二次加工性にも劣っていた。

比較例 9

比較例 8 において、長手方向に 8 倍、幅方向に 7 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ $15\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 9 とした。

結果を表 3、4 に示す。横延伸の際に破れが散発し、十分な長さのフィルムを採取することができず、工業的に生産できないフィルムであった。

比較例 10

比較例 8 において、長手方向の延伸倍率をさらに 9 倍に上げた以外は同様の条件で作製した厚さ $15\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 10 とした。

結果を表 3、4 に示す。横延伸の際に破れが多発したため、満足なフィルムが得られなかった。

比較例 11

実施例 6 において、前記式 (1) の熔融張力 (MS) とメルトフローレイト (MFR) の関係式を満たす長鎖分岐を有する HMS-PP 単体を用いて、長手方向に 5 倍、幅方向に 11 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ $15\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 11 とした。

結果を表 3、4 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が低く、抗張力性が不十分となり、二次加工性に劣っていた。

比較例 12

実施例 5 において、極性基を実質的に含まない石油樹脂の代わりに、ポリプロ

ピレンとの相溶性が悪い極性基としてカルボキシル基を含んだT_g 39℃で、臭素価15 c g / g の未水添のガムロジンを添加し、長手方向に5倍、幅方向に1.1倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例12とした。

結果を表3、4に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が低く、抗張力性が不十分であり、二次加工性に劣っていた。

比較例13

比較例1において、長手方向に8倍延伸し、冷却後そのまま巻き取った厚さ15 μ mの縦一軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例13とした。

結果を表3、4に示す。得られたフィルムは、長手方向に裂けやすく、フィルムのハンドリング性に著しく劣っていることから、二次加工性に劣っていた。

表3

	ポリプロピレン樹脂特性											石油樹脂 および テルペン樹脂	添加量 (重量%)	延伸 倍率 (長手方向 ×幅方向)
	HMS-PP樹脂特性					MS (cN)	MFR (g/10分)	log(MS) -0.81log(MFR) +0.52	式(2) の 適否	メレン タクト 分率(%)				
	MS (cN)	MFR (g/10分)	log(MS) -0.81log(MFR) +0.82	式(1)の 適否	混合比率 (重量%)									
比較例1	—	—	—	—	—	1.5	2.3	0.18	0.30	×	92.0	100	—	5×10
" 2	—	—	—	—	—	1.5	2.3	0.18	0.30	×	92.0	100	—	7×—
" 3	—	—	—	—	—	1.1	3.0	0.04	0.23	×	97.5	100	—	(5×13)
" 4	—	—	—	—	—	0.6	6.0	-0.22	0.05	×	99.8	100	—	5×—
" 5	—	—	—	—	—	1.5	2.3	0.18	0.30	×	92.0	97	水添ジクロロベンジン I ₂	3 5×9
" 6	—	—	—	—	—	1.5	2.3	0.18	0.30	×	92.0	97	水添ジクロロベンジン I ₂	3 (7×8)
" 7	—	—	—	—	—	1.5	2.3	0.18	0.30	×	92.0	97	水添ジクロロベンジン I ₂	3 8×—
" 8	—	—	—	—	—	1.5	2.3	0.18	0.30	×	92.0	90	水添ジクロロベンジン I ₂	10 5×9
" 9	—	—	—	—	—	1.5	2.3	0.18	0.30	×	92.0	90	水添ジクロロベンジン I ₂	10 (8×7)
" 10	—	—	—	—	—	1.5	2.3	0.18	0.30	×	92.0	90	水添ジクロロベンジン I ₂	10 9×—
" 11	20.0	3.0	1.30	○	100	20.0	3.0	1.30	0.23	○	97.0	100	—	5×12
" 12	20.0	3.0	1.30	○	10	3.0	2.3	0.48	0.30	○	92.5	95	未水添ガムロジン	5 5×11
" 13	—	—	—	—	—	1.5	2.3	0.18	0.30	×	92.0	100	—	8×—

表4

	25°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	25°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	25°Cでの m値 (-)	25°Cでの 長手方向 のF2値 (MPa)	25°Cでの 長手方向 のF5値 (MPa)	80°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	80°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	80°C での m値 (-)	120°Cでの 長手方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 幅方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 熱収縮率 の和 (%)	水蒸気 透過率 (g/m ² /d /0.1mm)	二次 加工性
比較例1	1.8	3.7	0.33	33	40	0.30	0.60	0.33	4.0	2.0	6.0	1.6	×
" 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 5	2.1	4.0	0.34	38	47	0.25	0.55	0.31	3.8	1.2	5.0	1.3	×
" 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 8	2.6	4.5	0.37	42	51	0.30	0.45	0.40	4.0	1.5	5.5	0.9	×
" 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 11	1.7	2.1	0.45	41	50	0.21	0.25	0.46	1.5	0.5	2.0	2.2	×
" 12	1.9	4.2	0.31	37	44	0.25	0.55	0.31	3.1	1.7	4.8	2.0	×
" 13	2.7	1.1	0.71	43	97	0.40	0.15	0.73	4.0	-0.5	3.5	1.8	×

表1～4より、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが、前記式(1)の溶融張力(MS)とメルトフローレイト(MFR)の関係式を満たすポリプロピレンを含むか、もしくは前記式(2)の溶融張力(MS)とメルトフローレイト(MFR)の関係式を満たすポリプロピレンからなり、かつポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を御具備させうる添加剤の1種以上を含むことにより、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性に優れたフィルムとすることができる。また、このような優れた特性を有するフィルムを汎用の縦横逐次二軸延伸機を用いて、破れなどの工程不良なく、安定して製膜することができる。

実施例16

トルートン比が12、メソペンタッド分率(mmm)が92%、アイソタクチックインデックス(II)が96%、溶融張力(MS)が1.5cN、メルトフローレイト(MFR)が2.3g/10分である、公知のポリプロピレンに、トルートン比が50、メソペンタッド分率(mmm)が92%、アイソタクチックインデックス(II)が96.5%、溶融張力(MS)が20cN、メルトフローレイト(MFR)が3g/10分である、長鎖分岐を有する高溶融張力ポリプロピレン(HMS-PP)5重量%の比率で添加混合したポリプロピレン90重量%に、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させうる添加剤として、極性基を実質的に含まない石油樹脂である、Tg80℃、臭素価3cg/g、水添率99%のポリジシクロペンタジエンを10重量%添加混合した樹脂100重量部に、架橋有機粒子として平均粒径2μmのポリメタクリル酸系重合体の架橋粒子(架橋PMMA)を0.15重量部添加し、帯電防止剤としてグリセリン脂肪酸エステルとアルキルジエタノールアミン脂肪酸エステルを1:1の割合に混合して0.8重量部添加し、二軸押出機に供給して240℃でガット状に押し出し、20℃の水槽に通して冷却してチップカッターで3mm長にカットした後、100℃で2時間乾燥したチップを一軸押出機に供給して260℃で溶融させ、濾過フィルターを経た後にスリット状口金から押し出し、25℃の金属ドラムに巻き付けてシート状に成形した。

このシートを135℃に保たれたロールに通して予熱し、140℃に保ち周速差を設けたロール間に通し、長手方向に9倍延伸して直ちに室温に冷却する。引

き続きこの延伸フィルムをテンターに導入して165℃で予熱し、160℃で幅方向に7倍に延伸し、次いで幅方向に8%の弛緩を与えつつ、160℃で熱固定をした後、冷却して巻き取った厚さ15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

得られたフィルムの原料組成とフィルム特性評価結果をまとめて表5、6に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例17

実施例16において、長手方向の延伸倍率を11倍に上げた以外は同様の条件で作製した厚さ15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例17とした。

結果を表5、6に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例18

実施例1において、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤として、極性基を実質的に含まないテルペン樹脂である、Tg 75℃、臭素価4 c g/g、水添率99%の β -ピネンを3重量%混合し、長手方向に8倍、幅方向に8倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例18とした。

結果を表5、6に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例19

実施例18において、添加剤であるテルペン樹脂の混合量を8重量%とした以外は同様の条件で作製した厚さ15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例19とした。

結果を表5、6に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例20

実施例16において、長鎖分岐を有するHMS-PPの混合比率を10重量%、ポリジシクロペンタジエンの混合量を5重量%とし、長手方向に9倍、幅方向に

7倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例20とした。

結果を表5、6に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例21

トルートン比が50、メソペンタッド分率(mmm)が97%、アイソタクチックインデックス(II)が96.5%、熔融張力(MS)が20cN、メルトフローレイト(MFR)が3g/10分である、長鎖分岐を有するHMS-P 85重量%に、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤として、極性基を実質的に含まないテルペン樹脂である、Tg75℃、臭素価4cg/g、水添率99%の β -ピネンとTg75℃、臭素価3cg/g、水添率99%の水添 β -ジペンテンを15重量%添加混合した樹脂100重量部に、架橋有機粒子として平均粒径1 μ mのポリスチレン系重合体の架橋粒子(架橋PS)を0.15重量部添加し、帯電防止剤としてグリセリン脂肪酸エステルとアルキルジェタノールアミン脂肪酸エステルを1:1の割合に混合して0.8重量部添加し、二軸押出機に供給して240℃でガット状に押し出し、20℃の水槽に通して冷却してチップカッターで3mm長にカットした後、100℃で2時間乾燥したチップを一軸押出機に供給して260℃で熔融させ、濾過フィルターを経た後にスリット状口金から押し出し、30℃の金属ドラムに巻き付けてシート状に成形した。

このシートを132℃に保たれたロールに通して予熱し、137℃に保ち周速差を設けたロール間に通し、長手方向に8倍延伸して直ちに室温に冷却する。引き続きこの延伸フィルムをテンターに導入して165℃で予熱し、160℃で幅方向に8倍に延伸し、次いで幅方向に8%の弛緩を与えつつ、160℃で熱固定をした後、冷却して巻き取った厚さ15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

結果を表5、6に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例22

実施例 21 において、トルートン比が 12、メソペンタッド分率 (mmmm) が 92%、アイソタクチックインデックス (II) が 96%、溶融張力 (MS) が 1.5 cN、メルトフローレイト (MFR) が 2.3 g/10 分である、公知のポリプロピレンに、トルートン比が 50、メソペンタッド分率 (mmmm) が 97%、アイソタクチックインデックス (II) が 96.5%、溶融張力 (MS) が 20 cN、メルトフローレイト (MFR) が 3 g/10 分である、長鎖分岐を有する HMS-PP を 5 重量%の比率で添加混合したポリプロピレン 80 重量%に、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備せうる添加剤として、極性基を実質的に含まない石油樹脂である、Tg 80℃、臭素価 3 c g/g、水添率 99%のポリジシクロペンタジエンを 20 重量%混合し、長手方向に 11 倍、幅方向に 6 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μm の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 22 とした。

結果を表 5、6 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 23

実施例 18 において、HMS-PP として、トルートン比が 40、メソペンタッド分率 (mmmm) が 95%、アイソタクチックインデックス (II) が 96%、溶融張力 (MS) が 15 cN、メルトフローレイト (MFR) が 2.0 g/10 分である、長鎖分岐を有する HMS-PP を 15 重量%の比率で添加したポリプロピレンを用いた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μm の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 23 とした。

結果を表 5、6 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 24

実施例 23 において、HMS-PP の混合比率を 10 重量%とした以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μm の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 24 とした。

結果を表 5、6 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 25

実施例 18 において、HMS-PP として、トルートン比が 60、メソペンタッド分率 (mmmm) が 94%、アイソタクチックインデックス (II) が 95.5%、熔融張力 (MS) が 30 cN、メルトフローレイト (MFR) が 2.1 g/10 分である、長鎖分岐を有する HMS-PP を 5 重量% の比率で添加混合したポリプロピレンを用いた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 25 とした。

結果を表 5、6 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 26

実施例 16 において、長鎖分岐を有する HMS-PP の添加比率を 30 重量% とし、長手方向に 10 倍、幅方向に 7 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例 26 とした。

結果を表 5、6 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 27

実施例 16 において、トルートン比が 10、メソペンタッド分率 (mmmm) が 98%、アイソタクチックインデックス (II) が 99%、熔融張力 (MS) が 1 cN、メルトフローレイト (MFR) が 3.1 g/10 分である、公知のポリプロピレンに HMS-PP を 5 重量% の比率で添加混合したポリプロピレンを用いて、長手方向に 10 倍、幅方向に 8 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 28 とした。

結果を表 5、6 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例 28

実施例 20 において、トルートン比が 11、メソペンタッド分率 (mmmm) が 95.5%、アイソタクチックインデックス (II) が 96%、熔融張力 (MS) が 1.3 cN、メルトフローレイト (MFR) が 2.5 g/10 分である、公知のポリプロピレンに HMS-PP を 10 重量% の比率で添加混合したポリブ

ロピレンを用いて、長手方向に9倍、幅方向に8倍延伸した以外は同様に条件で製膜した厚さ15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例28とした。

結果を表5、6に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

実施例29

実施例19において、長手方向の延伸を2段に分けて、135℃で予熱した後、1段目で137℃にて1.5倍、2段目で142℃にて5.3倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例29とした。

結果を表5、6に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が高く、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性、二次加工性に優れていた。

表5

	ポリプロピレン樹脂特性				添加量 (重量%)	石油樹脂 および テルペン樹脂	添加量 (重量%)	延伸 倍率 (長手方向 ×幅方向)
	HMS-PP樹脂特性		PP全体の					
	トルー トン比	混合比率 (重量%)	トルー トン比	PP全体の メハンタット 分率(%)				
実施例16	50	5	22	92.3	90	水添ジクロロベンゼン	10	9×7
" 17	50	5	22	92.3	90	水添ジクロロベンゼン	10	11×6
" 18	50	5	22	92.3	97	水添β-ピネン	3	8×8
" 19	50	5	22	92.3	92	水添β-ピネン	8	8×8
" 20	50	10	26	92.5	95	水添ジクロロベンゼン	5	9×7
" 21	50	100	50	97.0	85	水添β-ピネン+ 水添β-ジメチルベンゼン	15	8×8
" 22	50	5	22	92.3	80	水添ジクロロベンゼン	20	11×6
" 23	40	15	18	92.5	97	水添β-ピネン	3	8×8
" 24	40	10	13	92.3	97	水添β-ピネン	3	8×8
" 25	60	5	30	92.1	97	水添β-ピネン	3	8×8
" 26	50	30	36	93.5	90	水添ジクロロベンゼン	10	10×7
" 27	50	5	19	98.0	90	水添ジクロロベンゼン	10	10×8
" 28	50	10	25	95.6	95	水添ジクロロベンゼン	5	9×8
" 29	50	5	22	92.3	92	水添β-ピネン	8	(1.5×5.3) ×9

表6

	25°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	25°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	25°C での m値 (-)	25°Cでの 長手方向 のF2値 (MPa)	25°Cでの 長手方向 のF5値 (MPa)	80°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	80°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	80°Cでの m値 (-)	120°Cでの 長手方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 幅方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 熱収縮率 の和 (%)	水蒸気 透過率 (g/m ² /d /0.1mm)	二次 加工性
実施例16	3.9	3.8	0.51	67	95	0.62	0.62	0.50	3.7	1.1	4.8	0.7	○
" 17	4.4	3.4	0.56	75	110	0.67	0.60	0.53	4.3	1.1	5.4	0.6	○
" 18	3.1	4.0	0.44	48	62	0.50	0.55	0.48	2.8	1.0	3.8	1.2	○
" 19	3.8	3.9	0.49	63	81	0.63	0.63	0.50	3.0	1.1	4.1	0.9	○
" 20	3.3	3.4	0.49	53	78	0.53	0.53	0.50	3.2	1.0	4.2	1.1	○
" 21	3.8	3.9	0.49	69	92	0.59	0.59	0.50	3.2	1.6	4.8	0.7	○
" 22	5.0	3.2	0.61	76	115	0.78	0.65	0.55	4.0	1.3	5.3	0.5	○
" 23	2.9	4.0	0.42	46	58	0.48	0.60	0.44	2.8	1.0	3.8	1.2	○
" 24	2.7	4.3	0.39	42	54	0.43	0.58	0.43	3.0	1.1	4.1	1.2	○
" 25	3.4	3.6	0.49	51	73	0.55	0.55	0.50	2.7	0.8	3.5	1.2	○
" 26	4.2	3.1	0.58	69	101	0.67	0.63	0.52	3.3	1.2	4.5	0.7	○
" 27	4.0	4.2	0.49	70	90	0.75	0.75	0.50	1.9	0.6	2.5	0.5	○
" 28	3.5	4.3	0.45	58	68	0.68	0.76	0.47	1.5	0.0	1.5	0.7	○
" 29	4.2	4.4	0.49	65	94	0.62	0.65	0.49	4.0	1.5	5.5	0.9	○

比較例 1 ～ 4、11 ～ 13

上記同様の比較例 1 ～ 4、11 ～ 13 のフィルムを表 7、8 に示した。

比較例 14

比較例 1 において、ポリプロピレン 97 重量%に、ポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させうる添加剤として、極性基を実質的に含まないテルペン樹脂である、 T_g 75℃、臭素価 4 c g / g、水添率 99%の β -ピネンを 3 重量%添加混合し、長手方向に 5 倍、幅方向に 9 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 14 とした。

結果を表 7、8 に示す。得られたフィルムは、長手方向のヤング率が低く、抗張力性が不十分であり、二次加工性にも劣っていた。

比較例 15

比較例 14 において、長手方向に 7 倍、幅方向に 8 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 15 とした。

結果を表 7、8 に示す。横延伸の際に破れが散発し、十分な長さのフィルムを採取することができず、工業的に生産できないフィルムであった。

比較例 16

比較例 14 において、長手方向の延伸倍率をさらに 8 倍に上げた以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 16 とした。

結果を表 7、8 に示す。得られたフィルムは、横延伸の際に破れが多発したため、満足なフィルムが得られなかった。

比較例 17

比較例 14 において、 β -ピネンの混合量を 10 重量%とした以外は同様の条件で作製した厚さ 15 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 17 とした。

結果を表 7、8 に示す。得られたフィルムは、80℃での長手方向のヤング率が低く、抗張力性が不十分であり、寸法安定性、二次加工性に劣っていた。

比較例 18

比較例 17において、長手方向に 8 倍、幅方向に 7 倍延伸した以外は同様の条件で作製した厚さ $15\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 18 とした。

結果を表 7、8 に示す。横延伸の際に破れが散発し、十分な長さのフィルムを採取することができず、工業的に生産できないフィルムであった。

比較例 19

比較例 17において、長手方向の延伸倍率をさらに 9 倍に上げた以外は同様の条件で作製した厚さ $15\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例 19 とした。

結果を表 7、8 に示す。横延伸の際に破れが多発したため、満足なフィルムが得られなかった。

表7

	ポリプロピレン樹脂特性				添加量 (重量%)	石油樹脂 および テルペン樹脂	添加量 (重量%)	延伸 倍率 (長手方向 ×幅方向)
	HMS-PP樹脂特性		PP全体の トルー トン比	PP全体の マハント 分率(%)				
	トルー トン比	混合比率 (重量%)						
比較例1	—	—	12	92.0	100	—	5×10	
" 2	—	—	12	92.0	100	—	7×—	
" 3	—	—	10	97.5	100	—	(5×13)	
" 4	—	—	8	99.8	100	—	5×—	
" 11	50	100	50	97.0	100	—	5×12	
" 12	50	10	26	92.5	95	未水添ガムロジン	5	5×11
" 13	—	—	12	92.0	100	—	—	8×—
" 14	—	—	12	92.0	97	水添β-ビネン	3	5×9
" 15	—	—	12	92.0	97	水添β-ビネン	3	(7×8)
" 16	—	—	12	92.0	97	水添β-ビネン	3	8×—
" 17	—	—	12	92.0	90	水添β-ビネン	10	5×9
" 18	—	—	12	92.0	90	水添β-ビネン	10	(8×7)
" 19	—	—	12	92.0	90	水添β-ビネン	10	9×—

表8

	25°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	25°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	25°Cでの m値 (-)	25°Cでの 長手方向 のF2値 (MPa)	25°Cでの 長手方向 のF5値 (MPa)	80°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	80°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	80°Cでの m値 (-)	120°Cでの 長手方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 幅方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 熱収縮率 の和 (%)	水蒸気 透過率 (g/m ² /d /0.1mm)	二次 加工性
比較例1	1.8	3.7	0.33	33	40	0.30	0.60	0.33	4.0	2.0	6.0	1.6	×
" 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 11	1.7	2.1	0.45	41	50	0.21	0.25	0.46	1.5	0.5	2.0	2.2	×
" 12	1.9	4.2	0.31	37	44	0.25	0.55	0.31	3.1	1.7	4.8	2.0	×
" 13	2.7	1.1	0.71	43	97	0.40	0.15	0.73	4.0	-0.5	3.5	1.8	×
" 14	2.1	4.0	0.34	38	45	0.28	0.55	0.34	4.0	1.0	5.0	1.4	×
" 15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 17	2.4	4.7	0.34	40	49	0.28	0.50	0.36	4.2	1.8	6.0	1.0	×
" 18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表5～8より、本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムが、トルートン比が30以上のポリプロピレンを含むか、もしくはトルートン比が16以上のポリプロピレンからなり、かつポリプロピレンに相溶し、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤の1種以上を含むことにより、抗張力性に優れるとともに寸法安定性、防湿性に優れたフィルムとすることができる。また、このような優れた特性を有するフィルムを汎用の縦横逐次二軸延伸機を用いて、破れなどの工程不良なく、安定して製膜することができる。

実施例30

実施例3において、冷却ドラムの温度を80℃に上げて未延伸シートを得た以外は同様の条件で作成した厚さ15μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを実施例30とした。フィルム特性の評価結果を表9に示す。

比較例20

比較例1において、冷却ドラムの温度を80℃に上げて未延伸シートを得た以外は同様の条件で作成した厚さ15μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを比較例20とした。フィルム特性の評価結果を表9に示す。

表9

	25°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	25°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	25°Cでの m値 (-)	25°Cでの 長手方向 のF2値 (MPa)	25°Cでの 長手方向 のF5値 (MPa)	80°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	80°Cでの 幅方向 のヤング率 (GPa)	80°Cでの m値 (-)	120°Cでの 長手方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 幅方向 の熱収縮率 (%)	120°Cでの 熱収縮率 の和 (%)	水蒸気 透過率 (g/m ² /d /0.1mm)	二次 加工性
実施例30	4.0	3.5	0.53	63	88	0.70	0.50	0.58	2.7	0.3	3.0	1.0	○
比較例20	1.9	3.9	0.33	33	41	0.30	0.60	0.33	3.9	1.8	5.7	1.6	×

実施例 1、3、17、19、30、比較例 1、5、17、20 のフィブリル構造観察結果

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、上記実施例 1、3、17、19、30、比較例 1、5、17、20 のフィルムについてフィブリル構造を観察した。

フィブリル構造の観察結果をまとめて表 10 に示した。本発明のフィルムは、縦フィブリルを有し、この縦フィブリルが応力に対して変形しにくいため、結果として抗張力性に非常に優れたフィルムであった。また、25℃での長手方向のヤング率 Y (MD) と 120℃での長手方向の熱収縮率 S (MD) 下記式

$$Y \text{ (MD)} \geq S \text{ (MD)} - 1$$

を満たすため、二次加工におけるハンドリング性も良好であった。かつこのような優れた物性を有するフィルムを安定に製造することができる。また、製膜条件 (冷却ドラムの温度) を変更することによりフィブリルの数や、幅を制御することができた。これに対して、比較例に示す従来のフィルムは縦フィブリルを有さず、応力に対してフィブリル構造が変形しやすいため、抗張力性が不十分で、上記式を満たさないため、二次加工性に劣っていた。また、製膜条件を変更しても縦フィブリルは得られなかった。

表10

	縦フィブリルの有無	縦フィブリルの幅の平均値 (nm)	縦フィブリルの数の数 (本)	式(5)の適否
実施例1	A	75	3	○
" 3	C	59	2	○
" 17	A	120	5	○
" 19	B	70	2	○
" 30	A	72	3	○
比較例1	x	—	—	x
" 5	x	—	—	x
" 17	x	—	—	x
" 20	x	—	—	x

実施例 3 1

実施例 3 において、帯電防止剤を添加せずに、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ のポリメタクリル酸系共重合体の架橋粒子（架橋 PMMA）の添加量を 0.05 重量部添加した以外は実施例 3 と同様にして二軸延伸を行い、引き続き片面に炭酸ガス濃度 15%、窒素ガス濃度 85% の雰囲気中でコロナ放電処理を行い、表面濡れ張力を $45\ \text{mN/m}$ として二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。次に、該二軸延伸ポリプロピレンフィルムを真空蒸着機内に入れて走行させ、該コロナ放電処理面にアルミニウム金属を加熱溶解させて蒸発させて厚さ $30\ \text{nm}$ に堆積させ、金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率 $200\ \text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.2\ \text{g/m}^2\cdot\text{d}$ であった。また、二次加工後のガスバリア性能は、酸素透過率 $205\ \text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.2\ \text{g/m}^2\cdot\text{d}$ とガスバリア性能に大きな変動はなかった。

実施例 3 2

実施例 5 において、帯電防止剤と架橋 PMMA 粒子を添加せず、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の架橋シリコン粒子を 0.05 重量部添加した以外は上記実施例 3 1 と同様にして金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率 $150\ \text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.15\ \text{g/m}^2\cdot\text{d}$ であった。また、二次加工後のガスバリア性能は、酸素透過率、水蒸気透過率共に加工前と同じ値が得られた。

実施例 3 3

実施例 16 において、帯電防止剤を添加せずに、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の架橋 PMMA 粒子を 0.02 重量部添加した以外は、実施例 3 1 と同様にして金属二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率 $130\ \text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.13\ \text{g/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ であった。また、二次加工後のガスバリア性能は、酸素透過率、水蒸気透過率共に加工前と同じ値が得られた。

実施例 3 4

実施例 2 6 において、実施例 3 3 と同様にして金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率 $100 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。また、二次加工後のガスバリア性能は、酸素透過率、水蒸気透過率共に加工前と同じ値が得られた。

比較例 2 1

比較例 1 において、実施例 3 1 と同じく帯電防止剤を添加せずに、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ のポリメタクリル酸系共重合体（架橋 PMMA）を 0.05 重量部添加した以外は、実施例 3 1 と同様にして金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率 $300 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.25 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムは長手方向のヤング率が低く、抗張力性が不十分で二次加工に劣り、二次加工後のガスバリア性能は、酸素透過率 $620 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.23 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ と酸素透過率が大きく悪化した。

比較例 2 2

比較例 8 において、実施例 3 1 と同様にして金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率 $270 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.28 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、高温（ 80°C ）でのヤング率が低く、抗張力が不十分で二次加工性に劣り、二次加工後のガスバリア性能は酸素透過率 $680 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.23 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ と酸素透過率が大きく悪化した。

実施例 3 5

実施例 3 において、帯電防止剤を添加せず、さらにポリメタクリル酸系重合体の架橋粒子（架橋 PMMA）の添加量を 0.05 重量部とした樹脂組成をコア層

とした以外は実施例3と同様にして押出してシート状に成形した。該シートを実施例1と同じく長手方向に8倍延伸を行い、該8倍延伸されたフィルムの表面に大気中でコロナ放電処理を施し濡れ張力を 37 mN/m として、その処理面上に被覆層としてポリエステルウレタン系水分散性樹脂として”ハイドラン”AP-40F（大日本インキ化学工業（株）製、固形分濃度30%）100重量部と水溶性の有機溶剤としてN-メチルピロリドン 15 重量部混合した塗剤に、架橋剤としてメラミン化合物“ベッカミン”APM（大日本インキ化学工業（株）製）を5重量部加え、さらに架橋促進剤として水溶性の酸性化合物の“キャタリスト”PTS（大日本インキ化学工業（株）製）を2重量部加えた混合塗剤をコーティングバーにてコートし、引き続き実施例と同様に幅方向に延伸して二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。該フィルムの厚み構成は、被覆層/コア層 $= 0.2\text{ }\mu\text{m}/15\text{ }\mu\text{m}$ であった。本発明のフィルムの表層と被覆層との接着強度は、 2.3 N/cm であり、また被覆層の中心線平均粗さ R_a は $0.03\text{ }\mu\text{m}$ で、光沢度は140%であった。

次に、上記二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、真空蒸着装置内で、アルミニウム金属を加熱溶融して蒸発させてフィルム表面に凝集堆積させ、蒸着膜を付設し、金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率は $20\text{ ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.07\text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ であった。また被覆層と金属蒸着層との接着強度は 1.7 N/cm であった。また、二次加工性評価後のガスバリア性能は、酸素透過率 $22\text{ ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.07\text{ g/m}^2\cdot\text{d}$ と高いガスバリア性能を維持していた。

実施例36

実施例35において、被覆層をポリエステルウレタン系水分散性樹脂として”ハイドラン”AP-40F（大日本インキ化学工業（株）製、固形分濃度30%）100重量部に、架橋剤としてメラミン化合物“ベッカミン”APM（大日本インキ化学工業（株）製）を5重量部加え、さらに架橋促進剤として水溶性の酸性化合物の“キャタリスト”PTS（大日本インキ化学工業（株）製）を2重量部加えた混合塗剤をコーティングバーにてコートした以外は実施例イと同様に

して、被覆層厚み $0.2 \mu\text{m}$ とした二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。本発明のフィルムの表層と被覆層との接着強度は、 2.0 N/cm であり、また被覆層の中心線平均粗さ R_a は $0.03 \mu\text{m}$ で、光沢度は 138% であった。

次に、上記二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、実施例 34 の同様にアルミニウム蒸着膜を付設し、金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率は $30 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.08 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。被覆層と金属蒸着層との接着強度は 1.5 N/cm であった。また、二次加工性評価後のガスバリア性能は、酸素透過率 $32 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.09 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ と高いガスバリア性能を維持していた。

実施例 37

実施例 16 にて得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルムの表層面に大気中でコロナ放電処理を施し濡れ張力を 37 mN/m として、その処理面上に被覆層として実施例 34 の混合塗剤をオフラインのグラビアコーターにて塗布して、被覆層厚み $0.2 \mu\text{m}$ を形成して巻き取り、実施例 35 と同様にアルミニウム蒸着を行い金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率は $10 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.08 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。二軸延伸ポリプロピレンフィルムと被覆層との接着強度は 3 N/cm であり、被覆層と金属蒸着層との接着強度は 2 N/cm であった。また、二次加工性評価後のガスバリア性能は、酸素透過率 $12 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.08 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ と高いガスバリア性能を維持していた。

実施例 38

実施例 26 において、帯電防止剤及び粒子を添加せずに、実施例 35 と同様に被覆層をコートした以外は実施例 26 と同様に二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。また引き続き実施例 35 と同様に金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率 $8 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.05 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。被覆層と

の接着強度は 3.2 N/cm であり、被覆層と金属蒸着層との接着強度は 2.5 N/cm であった。また、二次加工性評価後のガスバリア性能は、酸素透過率 $8 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.05 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ と高いガスバリア性能を維持していた。

比較例 23

実施例 35 の被覆層用塗剤として、テレフタル酸 0.12 mol 、イソフタル酸 0.84 mol 及びジエチレングリコール 0.33 mol 、ネオペンチルグリコール 0.65 mol を触媒下、 $190 \sim 220^\circ\text{C}$ で溜出する水を除去しながら 6 時間反応させ、その後 250°C 減圧下にて 1 時間縮合反応させてプレポリマーを得、次に 5-（2,5-ジオキソテトラヒドロフルフリル）-3-メチル-3-シクロヘキセン1,2-ジカルボン酸無水物 0.13 mol を仕込み、 140°C 、3 時間選択的モノエステル化反応し、ポリマーを得た。さらに、このポリマーをアンモニアで中和し、ポリエステル樹脂を得た。次に本ポリエステル樹脂の有効成分量 100 重量部あたりに、架橋剤としてイソシアネート化合物のヘキサメチレンジイソシネートを 10 重量部を加え、さらに架橋触媒として“キャタリスト”PTS（大日本インキ化学工業（株）製）を 1.5 重量部を加えて混合した塗剤を用いた以外は、実施例 35 と同様にして、金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、酸素透過率 $120 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。本金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、フィルムと被覆層との接着強度が低く、二次加工において被覆層がフィルムから剥がれ、それに伴いガスバリア性能が酸素透過率 $750 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ 、水蒸気透過率 $0.35 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ と大きく悪化した。

比較例 24、25

比較例 24 として、実施例の被覆層厚みを $0.03 \mu\text{m}$ とし、また比較例 25 として実施例 35 の被覆層厚みを $4 \mu\text{m}$ とした以外は実施例 35 と同様にして、金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

比較例 24 では被覆層厚みが薄いとガスバリア向上効果がみられず、酸素透過

率 $195 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.2 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ であった。

また、比較例 25 では被覆層が厚いたと被覆層の硬化が不十分となり、フィルム表層との接着強度が低く、ガスバリア性能も酸素透過率 $210 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ となった。

比較例 26

比較例 1 において、実施例 35 と同様にして金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム得た。

該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、被覆層を設けることにより酸素透過率 $30 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.15 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ と向上した。しかし、本金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムは長手方向のヤング率が低く、抗張力が不十分であるため、二次加工性後では酸素透過率 $420 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.27 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ とガスバリア性能が大きく悪化した。

比較例 27

比較例 14 において、実施例 35 と同様にして金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。該金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムのガスバリア性能は、被覆層を設けることにより酸素透過率 $27 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.10 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ と向上した。しかし、本金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルムは長手方向のヤング率が低く、抗張力が不十分であるため、二次加工後では酸素透過率 $370 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ 、MPa、水蒸気透過率 $0.23 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ とガスバリア性能が大きく悪化した。

表11

	厚み構成(μm)		25°Cでの 長手方向 のヤング率 (GPa)	表層と 被覆層の 接着強度 (N/cm)	蒸着層 の 接着強度 (N/cm)	金属蒸着後の 酸素透過率 (ml/m^2 /d/MPa)	金属蒸着後の 水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$)	二次加工後の 酸素透過率 (ml/m^2 /d/MPa)	二次加工後の 水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$)
	基層/ 被覆層	被覆層 /蒸着層							
実施例31	15/-/0.03		3.1	-	0.7	200	0.20	205	0.20
" 32	15/-/0.03		3.6	-	0.6	150	0.15	150	0.15
" 33	15/-/0.03		3.9	-	0.7	130	0.13	130	0.13
" 34	15/0.2/0.03		4.2	-	0.7	100	0.10	100	0.10
" 35	15/0.2/0.03		3.1	2.3	1.7	20	0.07	22	0.07
" 36	15/0.2/0.03		3.1	2.0	1.5	30	0.08	32	0.09
" 37	15/0.2/0.03		3.9	3.0	2.0	10	0.08	12	0.08
" 38	15/0.2/0.03		4.2	3.2	2.5	8	0.05	8	0.05
比較例21	15/-/0.03		2.0	-	0.7	300	0.25	620	0.28
" 22	15/-/0.03		2.6	-	0.7	270	0.22	680	0.23
" 23	15/0.2/0.03		3.1	0.7	-	120	0.10	750	0.35
" 24	15/0.03/0.03		3.1	1.5	0.7	195	0.20	200	0.20
" 25	15/4/0.03		3.1	1.0	0.2	210	0.30	220	0.23
" 26	15/0.2/0.03		2.0	2.3	1.7	30	0.15	420	0.27
" 27	15/0.2/0.03		2.1	2.3	1.7	27	0.10	370	0.23

フィルム特性の評価結果を表 1 1 に示す。本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、長手方向の剛性が高いため、金属蒸着フィルムのベースフィルムとして用いた際に、二次加工後もバリア性の悪化を抑制することができる。また、さらに基層と金属蒸着層の間に被覆層を設けることで、より一層バリア性を高めることができた。

産業上の利用可能性

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、従来の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに比較して寸法安定性・防湿性などの重要特性を悪化させることなく、長手方向の剛性が高められており、これによりフィルムのハンドリング性に優れるだけでなく、印刷、ラミネート、コーティング、蒸着、製袋などのフィルム加工時に、加工張力に対する優れた抗張力性を示し、膜割れや印刷ピッチずれなどのベースフィルム起因のトラブルを解消することができる。また、従来のポリプロピレンフィルムに比較して同じ厚みでも長手方向の剛性が高く、抗張力性に優れることから、従来の二軸延伸ポリプロピレンフィルムより薄くしても加工特性を保持することができる。

本発明の二軸延伸ポリプロピレンフィルムは包装用、工業用などに好ましく用いることができる。

請求の範囲

1. 230℃で測定したときの熔融張力 (MS) とメルトフローレイト (MFR) の関係が、次式 (1)

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.82 \quad (1)$$

を満たすポリプロピレンを含み、かつ、ポリプロピレンに相溶して、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤が1種以上混合されてなることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

2. 230℃で測定したときの熔融張力 (MS) とメルトフローレイト (MFR) の関係が、次式 (2)

$$\log (MS) > -0.61 \log (MFR) + 0.52 \quad (2)$$

を満たすポリプロピレンに、ポリプロピレンに相溶して、延伸時に可塑化効果を具備させる添加剤が1種以上混合されてなることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

3. 前記添加剤が、極性基を実質的に含まない石油樹脂および／または極性基を実質的に含まないテルペン樹脂である請求項1または2に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

4. ポリプロピレンのメソペンタッド分率 (mmmm) が90～99.5%の範囲である請求項1または2に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

5. 25℃での長手方向のヤング率 (Y (MD)) が2.5 GPa以上である請求項1または2に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

6. 長手方向のヤング率 (Y (MD)) と幅方向のヤング率 (Y (TD)) により表されるm値

$$m = Y (MD) / (Y (MD) + Y (TD))$$

が25℃において、0.4～0.7の範囲である請求項1または2に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

7. 少なくとも片面に、金属蒸着層を設けたフィルムである請求項1または2に記載の金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

8. 少なくとも片面に、厚さが0.05～2 μmのポリエステルウレタン系樹脂

のコーティング層、金属蒸着層を順次設けたフィルムであって、基層と被覆層との接着強度が 0.6 N/cm 以上である請求項 1 または 2 に記載の金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

9. 一边が長手方向に平行な $1 \mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な 2 辺を通過する幅 40 nm 以上の縦フィブリルが存在する請求項 1 または 2 に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

10. トルーション比が 30 以上のポリプロピレンを含み、かつポリプロピレンに相溶して、延伸時に可塑化効果を具備せうる添加剤が 1 種以上混合されてなることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

11. トルーション比が 16 以上のポリプロピレンに、ポリプロピレンに相溶して、延伸時に可塑化効果を具備せうる添加剤が 1 種以上混合されてなることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

12. 前記添加剤が、極性基を実質的に含まない石油樹脂および／または極性基を実質的に含まないテルペン樹脂である請求項 10 または 11 に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

13. ポリプロピレンのメソペンタッド分率 (mmmm) が $90 \sim 99.5\%$ の範囲である請求項 10 または請求項 11 に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

14. 25°C での長手方向のヤング率 ($Y(\text{MD})$) が 2.5 GPa 以上である請求項 10 または 11 に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

15. 長手方向のヤング率 ($Y(\text{MD})$) と幅方向のヤング率 ($Y(\text{TD})$) により表される m 値

$$m = Y(\text{MD}) / (Y(\text{MD}) + Y(\text{TD}))$$

が 25°C において、 $0.4 \sim 0.7$ の範囲である請求項 10 または 11 に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

16. 少なくとも片面に金属蒸着層を設けた請求項 10 または 11 に記載の金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

17. 少なくとも片面に、厚さが $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ のポリエステルウレタン系樹脂のコーティング層、金属蒸着層を順次設けたフィルムであって、基層と被覆層

との接着強度が 0.6 N/cm 以上である請求項 10 または 11 に記載の金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

18. 一边が長手方向に平行な $1 \mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な 2 辺を通過する幅 40 nm 以上の縦フィブリルが存在する請求項 10 または 11 に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

19. 一边が長手方向に平行な $1 \mu\text{m}$ 角のフィルム表面において、幅方向に平行な 2 辺を通過する幅 40 nm 以上の縦フィブリルが存在することを特徴とする二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

20. 25°C での長手方向のヤング率 ($Y(\text{MD})$) が 2.5 GPa 以上である請求項 19 に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

21. 長手方向のヤング率 ($Y(\text{MD})$) と幅方向のヤング率 ($Y(\text{TD})$) により表される m 値

$$m = Y(\text{MD}) / (Y(\text{MD}) + Y(\text{TD}))$$

が 25°C において、 $0.4 \sim 0.7$ の範囲である請求項 19 に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

22. 25°C での長手方向のヤング率 ($Y(\text{MD})$) と 120°C での長手方向の熱収縮率 ($S(\text{MD})$) の関係が、次式を満たすことを特徴とする請求項 19 に記載の二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

$$Y(\text{MD}) \geq S(\text{MD}) - 1$$

23. 少なくとも片面に金属蒸着層を設けた請求項 19 に記載の金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

24. 少なくとも片面に、厚さが $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ のポリエステルウレタン系樹脂のコーティング層、金属蒸着層を順次設けたフィルムであって、基層と被覆層との接着強度が 0.6 N/cm 以上である請求項 19 に記載の金属蒸着二軸延伸ポリプロピレンフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18, B29C55/12, B32B27/32//C08L23:10, B29K23:00,
B29L7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, B29C55/12, B32B27/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-48335 A (Tokuyama Corp.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims; page 4, Par. Nos. [0022] to [0025], [0031] to [0033]; page 5, Par. No. [0041] to page 6, Par. No. [0046] (Family: none)	1-24
Y	JP 2001-72778 A (Toray Industries, Inc.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; pages 2 to 3, Par. No. [0013]; page 8, table 1 (Family: none)	1-24
Y	JP 2000-95808 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims; page 16, tables 1 to 2 (Family: none)	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 August, 2002 (08.08.02)

Date of mailing of the international search report
20 August, 2002 (20.08.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-134292 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; page 6, table 2 (Family: none)	1-24
Y	EP 546191 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 16 June, 1993 (16.06.93), Claims; page 1, lines 1 to 12; page 34, table 6 & WO 93/00375 A1 & JP 5-9226 A & AU 9221666 A & CA 2089818 A & KR 9709997 B1 & US 5332789 A & TW 253889 A & DE 69222005 E & ES 2106873 T3	1-24
Y	JP 9-40904 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 February, 1997 (10.02.97), Claims; page 3, Par. No. [0011] (Family: none)	7,8,16,17, 23,24
Y	GB 1304072 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 24 January, 1973 (24.01.73), Claims & JP 46-5638 A & DE 2121167 A & NL 7105722 A & FR 2086447 A & US 3740254 A	7,8,16,17, 23,24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/18 B29C55/12 B32B27/32
// C08L23:10 B29K23:00 B29L7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/18 B29C55/12 B32B27/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-48335 A (株式会社トクヤマ) 1999. 02. 23, 特許請求の範囲, 第4頁【0022】-【0025】, 第4頁【0031】-【0033】, 第5頁【0041】-第6頁【0046】 (ファミリーなし)	1-24
Y	JP 2001-72778 A (東レ株式会社) 2001. 03. 21, 特許請求の範囲, 第2-3頁【0013】, 第8頁表1 (ファミリーなし)	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.08.02

国際調査報告の発送日

20.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-95808 A (出光石油化学株式会社) 2000.04.04, 特許請求の範囲, 第16頁第1表-2 (ファミリーなし)	1-24
Y	JP 8-134292 A (三菱化学株式会社) 1996.05.28, 特許請求の範囲, 第6頁表2 (ファミリーなし)	1-24
Y	EP 546191 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 1993.06.16, 特許請求の範囲, 第1頁第1-12行, 第34頁表6&WO 93/00375 A1&JP 5-9226 A&AU 922166 A&CA 2089818 A&KR 9709997 B1&US 5332789 A&TW 253889 A&DE 69222005 E&ES 2106873 T3	1-24
Y	JP 9-40904 A (東洋紡績株式会社) 1997.02.10, 特許請求の範囲, 第3頁【0011】 (ファミリーなし)	7, 8, 16, 17, 23, 24
Y	GB 1304072 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 1973.01.24, 特許請求の範囲&JP 46-5638 A&DE 2121167 A&NL 7105722 A&FR 2086447 A&US 3740254 A	7, 8, 16, 17, 23, 24

THIS PAGE BLANK (USPTO)